

رقم الترتيب:.....  
رقم التسلسلي:.....

جامعة قاصدي مرباح ورقلة  
كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء



مذكرة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع: إشعاع

تخصص: فيزياء الإشعاعات، كاشف و بصريات الكترونية

من إعداد: شدالة خديجة

بعنوان:

دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) مطعمة  
بـ (La) مرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري

نوقشت يوم : 2016/05/...

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا	جامعة ورقلة	أستاذ تعليم عال	أ. بوكراع عمر
مناقشا	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر. أ.	أ. بلعكروم كريمة
مناقشا	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر. ب.	أ. بن طويلة عمر
مشرف	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر. أ.	أ. غرياني رشيد
مساعد مشرف	جامعة الوادي	أستاذ تعليم عال	أ. بن حوى بوبكر

2016/2015

# شكر و تقدير

الحمد لله رب العالمين، الحمد لله الذي هدانا لهذا وما كنا لنهتدي لولا أن هدانا الله، والحمد لله والشكر لله، والسلام على سيد المرسلين وشفيع يوم الدين وحبيب رب العالمين (محمد) صلى الله عليه وسلم وعلى آله وصحبه الميامين.

يسرني أن أتقدم بالشكر الجزيل والعرفان الجميل الى أستاذ المشرف الدكتور غرياني رشيد و الأستاذ الدكتور بن حوى بوبكر لاقتراحهما موضوع البحث ولما قدما لي من رعاية ومناجعة ونصح وإرشاد وتوجيه ولدعمهما المتواصل لي طيلة مدة البحث والشكر موصول الى الأستاذ رحال عاشور والأستاذ بن حميدة سفيان لتوجيهاتهما القيمة. كما أتقدم بالشكر الى الأستاذ د. بوبكر عمر لقبوله ترؤس لجنة المناقشة، كما أشكر الأستاذة بلعزوم كريمة و الأستاذة بن طويلة عمر لقبولهما مناقشة هذه المذكرة وأتمنى أن يفيدوني بأرائهم القيمة والبناءة، كما أشكر كل أعضاء فريق البحث بمخبر الإشعاع والبلازما وفيزياء السطوح بجامعة قاصدي مرباح ورقلة.

كما أتقدم بالشكر الى مسؤولي مخبر (VTRS) بجامعة حمه لخضر الوادي، والى طالبة الدكتوراه مريم تواتي طالبة والى الأستاذ المحترم " طليبة علي " مسؤول مخبر الكيمياء والى كل من ساهم في هذا العمل.



خديجة

# الفهرس

I	.....	قائمة الأشكال
III	.....	قائمة الجداول
IV	.....	قائمة الرموز
2	.....	مقدمة عامة
<b>: الأكاسيد الموصلة الشفافة</b>		
3	.....	I. مقدمة
3	.....	1.1.1. تطعيم الأكاسيد
4	.....	1.1.1. شرح بنية TCO
4	.....	2.1. تطعيم TCO
6	.....	3.1. الخواص الكهربائية TCO
6	.....	1.3.1. عرض الشريط الممنوع
6	.....	2.3.1. الناقلية الكهربائية
7	.....	3.3.1. المقاومة السطحية
7	.....	4.3.1. الحركة الكهربائية
8	.....	I. 4. الخصائص الضوئية TCO
8	.....	1.4.1. النفاذية
8	.....	2.4.1. الانعكاسية
9	.....	3.4.1. الامتصاصية
9	.....	4.4.1.
10	.....	5.4.1.

13	.....	6.4.I
13	.....	5.I خصائص أكسيد
13	.....	1.5. I بنية أكسيد الزنك
14	.....	2.5. I الفيزيائية
15	.....	3.5. I كهربائية
15	.....	1.3.5.I حافة الامتصاص فجوة الطاقة لأكسيد الزنك
17	.....	4.5. I تطبيقات أكسيد
18	.....	6.I
18	.....	7.I
19	.....	

## :تقنيات الترسيب وطرق التحليل

21	.....	.II
21	.....	1.II الطبقات الرقيقة
21	.....	2.II ترسيب الطبقات الرقيقة
21	.....	1.2.II ترسيب الطبقات الرقيقة
22	.....	1.1.2.II تقنية الرش الكيميائي الحراري
24	.....	2.1.2.II تقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة CVD
25	.....	3.1.2.II تقنية الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD)
25	.....	1.3.1.2.II التبخير في الفراغ
26	.....	2.3.1.2.II تقنية الاقتلاع بالليزر
26	.....	2.2.II الرقيقة

27	.....3. II التقنيات المستعملة.
27	.....1.3. II الخصائص البنيوية.
27	.....3. II 1.1 نعراج الأشعة السينية.
28	.....2.1.3.II مبدأ انعراج الأشعة السينية.
29	.....1.1.3.II لمعلومات البنيوية.
30	.....2.3.II الخصائص الضوئية.
30	.....1.2.3.II التحليل الطيفي للأشعة المرئية وال فوق بنفسجية.
32	.....2.2.3.II تحديد معامل الامتصاص.
32	.....3.2.3.II تحديد الفاصل الطاقى.
33	.....4.2.3.II تحديد طاقة أورباخ.
34	.....3.3.II التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء.
35	.....1.3.3.II مبدأ عمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء.
36	.....2.3.3.II مطياف الأشعة تحت الحمراء.
38	.....4.II

## تحضير الطبقات الرقيقة :

### وتحديد خصائصها

40	.....III
40	.....1.III تحضير الأغشية الرقيقة.
40	.....1.1.III الشروط التجريبية لتحضير أغشية ZnO/La
41	.....1.1.1. III تهيئة القواعد.
41	.....2.1.1.III تحضير محاليل الأغشية

	الرقيقة.....
42	.....III.1.1.3 ترسيب الأغشية الرقيقة
42	.....III.2. الأجهزة المستعملة
42	.....III.1.2. جهاز انعراج الأشعة السينية
43	.....III.2.2. جهاز الأشعة المرئية وال فوق بنفسجية
44	.....III.3.2. جهاز الأشعة تحت الحمراء FTIR
44	.....III 3. تحديد خصائص الأغشية
	الرقيقة.....
44	.....III.1.3. حيود الأشعة السينية
45	.....III.1.1.3
	البنبوية.....
46	.....III 2.3
	البصرية.....
46	.....III.1.2.3. النفاذية
49	.....III.2.2.3. فجوة الطاقة البصرية
50	.....III.3.2.3. طاقة ذبول أورباخ
52	.....III.4.2.3
53	.....III.5.2.3. تحديد قرينة الانكسار وسمك الغشاء
54	.....III.3.3. قياسات FTIR
55	.....III.4
56	.....
58	.....

## فهرس الأشكال

### الفصل الأول: الأكاسيد الموصلة الشفافة

6	بنية عصابة الطاقة ل TCO .....	الشكل (1.I)
10	طيف النفاذية و الانعكاسية لأكسيد ناقل شفاف .....	الشكل (2.I)
14	التركيب السداسي المتراس ل ZnO .....	الشكل (3.I)
16	يوضح فجوة الطاقة المباشرة .....	الشكل (4.I)
17	الانتقالات المباشرة والغير المباشرة .....	الشكل (5.I)
18	يوضح بنية اللانثانوم .....	الشكل (6.I)

### الفصل الثاني: تقنيات الترسيب طرق التحليل

22	تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة .....	الشكل (1.II)
23	حالات الترسيب المختلفة اعتماد على حجم القطرة المتكونة .....	الشكل (2.II)
24	يوضح طريقة CVD .....	الشكل (3.II)
25	مخطط لتقنية التبخير في الفراغ .....	الشكل (4.II)
26	يوضح عملية الترسيب بتقنية الاقتلاع بالليزر .....	الشكل (5.II)
27	رسم تخطيطي لمراحل تشكل الطبقات .....	الشكل (6.II)
27	رسم تخطيطي لمراحل تشكل الطبقات .....	الشكل (6.II)
28	رسم تخطيطي يوضح آلية انعراج الأشعة السينية .....	الشكل (7.II)
29	رسم توضيحي لقانون براغ يوضح المسافة بين لمستويين متعاقبين .....	الشكل (8.II)
31	يوضح التمثيل التخطيطي ل تحليل الطيفي في المجال المرئي و الفوق البنفسجي .....	الشكل (9.II)
31	يوضح طيف النفاذية لأكسيد الزنك غير المطعم .....	الشكل (10.II)
33	يوضح طيف فجوة الطاقة لأكسيد الزنك النقي .....	الشكل (11.II)

- 35 ..... الشكل (12.II) امتصاص الأشعة تحت الحمراء
- 35 ..... الشكل (13.II) إزاحة التوازن بين كتلتين مرتبطتين بنابض
- 36 ..... الشكل (14.II) رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء
- 38 ..... الشكل (15.II) طيف الـ (FTIR) لغشاء ZnO النقي

### الفصل الثالث: تحضير الأغشية الرقيقة وتحديد خصائصها

- 40 ..... الشكل (1.III) رسم تخطيطي لمنظومة الرش الكيميائي الحراري
- 43 ..... الشكل (2.III) جهاز انعراج الأشعة السينية
- 44 ..... الشكل (3.III) جهاز الأشعة المرئية والفوق بنفسجية UV-Visible
- 44 ..... الشكل (4.III) جهاز الأشعة تحت الحمراء IR
- 45 ..... الشكل (5.III) طيف حيود الأشعة السينية للأغشية المدروسة
- 47 ..... الشكل (6.III) طيف النفاذية للأغشية المدروسة
- 48 ..... الشكل (7.III) طيف يوضح تغير النفاذية بدلالة تركيز التطعيم
- 49 ..... الشكل (8.III) طيف فجوة الطاقة للأغشية المدروسة
- 50 ..... الشكل (9.III) طيف فجوة الطاقة بدلالة تركيز التطعيم
- 51 ..... الشكل (10.III) يوضح منحنى طاقة أورباخ لأغشية ZnO المطعمة بـ La
- 52 ..... الشكل (11.III) طيف طاقة أورباخ بدلالة تركيز التطعيم
- 53 ..... الشكل (12.III) طيف طاقة أورباخ وفجوة الطاقة
- 54 ..... الشكل (13.III) طيف FTIR لأغشية ZnO المطعمة بـ La



## فهرس الجداول

5	..... يبين تطعيم الأكاسيد الموصلة الشفافة	الجدول (1.I)
6	..... يبين فجوة الطاقة لبعض الأكاسيد الموصلة الشفافة	الجدول (2.I)
15	..... يبين الخصائص الفيزيائية لأكسيد الزنك	الجدول (3.I)
42	..... يوضح كميات المادة المحضرة حسب نسبة التطعيم	الجدول (1.III)
46	..... يبين قيم الثوابت الشبكية	الجدول (2.III)
48	..... قيم النفاذية لأغشية ZnO المطعمة La	الجدول (3.III)
50	..... يوضح قيم فجوة الطاقة لأغشية ZnO المطعمة La	الجدول (4.III)
51	..... قيم طاقة أورباخ لأغشية ZnO المطعمة La	الجدول (5.III)
53	..... يوضح نسب قرينة الانكسار وسمك الغشاء	الجدول (6.III)

## قائمة الرموز

الوحدة	المعنى	الرمز
eV	طاقة مستوى التوصيل	$E_c$
eV	طاقة مستوى التكافؤ	$E_v$
nm	سمك الغشاء	d
--	الامتصاصية	A
--	الانعكاسية	R
--	النفذية	T
$cm^{-1}$	معامل الامتصاص	
J.s	ثابت بلانك	h
Hz	التردد	
eV	طاقة الفوتون	h
eV	فجوة الطاقة	$E_g$
--	معامل أُسِّي يعتمد على طبيعة الانتقال الإلكتروني	r
meV	طاقة ذبول اورياخ	EU
--	عدد صحيح يسمى رتبة الحيود	n
degree	زاوية براغ	
	الطول الموجي	
	المسافة بين مستويين بلوريين متجاورين	$d_{hkl}$
	ثابت الشبكة	$a_o$
	ثابت الشبكة	$c_o$

--	معاملات ميلر	hkl
nm	معدل الحجم الجببي	G
Radian	عرض المنحنى لمنتصف الشدة العظمى (FWHM)	B
	المقاومة السطحية للطبقة الرقيقة	$R_{sh}$
	طول موجة البلازما	$\frac{\lambda_{sh}}{\lambda_p}$
	طول الموجي الأدنى للانعكاس	$\frac{\lambda_p}{\lambda_o}$
(C m <sup>2</sup> /V.S)	الحركية الكهربائية	$\mu$
eV/m <sup>2</sup> .s	شدة الضوء النافذة	T
eV/m <sup>2</sup> .s	شدة الضوء الوارد	0
eV/m <sup>2</sup> .s	شدة الضوء المنعكسة	R
--	الأكاسيد الشفافة الناقلة	TCO
--	عصابة النقل	BC
--	عصابة التكافؤ	BV
--	الترسيب الكيميائي للأبخرة	CVD
--	الترسيب الفيزيائي للأبخرة	PVD

# المقدمة العامة

## المقدمة العامة

تعد اليوم دراسة المواد المرسبة بشكل طبقات رقيقة، إحدى الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية والكيميائية التي يصعب الحصول على خواصها بشكلها الطبيعي. حيث لقيت الأكاسيد الشفافة الناقلة أهمية لدى الباحثين بفضل خاصيتها المزدوجة لكونها تمتلك شفافية عالية في المجال المرئي، بالإضافة الى امتيازها بناقلية كهربائية جيدة و في السنوات الأخيرة تركزت الأبحاث العلمية حول دراسة وتحضير الطبقات الرقيقة من الأكاسيد الشفافة الناقلة الثنائية والثلاثية منها: أكسيد القصدير والزنك (Zn-Sn-O) أكسيد انديوم و الكاديوم (Cd-In-O).

ومع زيادة التقدم العلمي والتكنولوجي تطورت طرق تحضير الطبقات الرقيقة، و أصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الغشاء وتجانسه، ومن أهم الطرق المتبعة "طريقة الرش الكيميائي الحراري" والتي سيتم عرضها في هاته المذكرة والتي بعنوان "دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأوكسيد الزنك (ZnO) المطعمة بـ (La) مرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري" كتكملة للأبحاث السابقة وهذا من اجل تحضير طبقات رقيقة من أكسيد الزنك المطعم باللانثانوم وذلك قصد دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية لهذه الطبقات ومن هذا المطلق يطرح التسأل التالي "ما مدى تأثير التطعيم على خصائص هذه الطبقات؟

للإجابة عن هذا التسأل قسمت مذكريتي الى أربعة فصول بالإضافة الى المقدمة العامة و الخلاصة.

أما الفصل الأول فكان بعنوان "الأكاسيد الموصلة الشفافة" تناولت فيه دراسة نظرية للأكاسيد الموصلة الشفافة و على وجه الخصوص أكسيد الزنك الذي هو محل دراستنا ومن خلاله نتعرف على خصائصه وتركيبه واستخداماته.

أما الفصل الثاني فكان بعنوان "تقنيات الترسيب وطرق التحليل" تطرقنا فيه الى مفهوم الطبقة الرقيقة والى تقنيات تحضير الطبقات الرقيقة وبالخصوص الى تقنية الرش الكيميائي الحراري من حيث مبدأ العمل وميزاتها و كذلك الى طرق

التحليل الطيفي المستعملة في الدراسة ألا وهي مطيافية حيود الأشعة السينية و الأشعة المرئية والفوق بنفسجية و الأشعة تحت الحمراء، إذ أن هذه الطرق تسمح بتشخيص المادة المدروسة كما وكيفا .

أما الفصل الثالث فكان بعنوان "تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها" فتناول المراحل التجريبية المتبعة في دراسة ترسيب الطبقات الرقيقة، و الأجهزة المستعملة في التحليل الطيفي. وكذلك اشتمل على مناقشة وتحليل النتائج المتحصل عليها خلال عرض المنحنيات الطيفية ومقارنة بعض النتائج بالنتائج الواردة في الجزء النظري.

ختمنا كل ذلك بخلاصة و أوجزنا فيها أهم النتائج التي تحصلنا عليها مع تقديم بعض الآفاق المستقبلية لمواصلة البحث في هذا الموضوع.

# الفصل الأول

## الأكاسيد الناقلة الشفافة

## 1. مقدمة

## Introduction

يركز هذا الفصل على بعض الخصائص والتطبيقات للأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO)، وبعض خصائص أكسيد الزنك (البلورية، والبصرية، ...) و على تطبيقات أكسيد الزنك.

## 1.1. الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

### Transparent Conductive Oxides

الأكاسيد الشفافة هي ذات فجوة واسعة مقارنة بتلك بالنسبة لأشباه النواقل، حيث أن الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) لديها شفافية عالية في الأطوال الموجية المرئية (400)  $< 800 \text{ nm}$  و الناقلة الكهربائية تقارب ناقلة المعادن [1].

اكتشفت الأكاسيد الناقلة الشفافة (Les Oxydes Transparent Conducteurs TCO) في بداية القرن العشرين من طرف العالم Badeker سنة 1907 حيث قام بتشكيل طبقة رقيقة من أكسيد الكاديوم (CdO) [2]، وكانت هذه الطبقة تمتاز بكونها موصلة و شفافة، كانت هذه أول ملاحظة ساهمت في ظهور موضوع جديد للبحث، بحيث أدت الاكتشافات إلى ظهور العديد من مواد TCO نذكر منها:  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CdSnO}_2$ ,  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ : $\text{Sb}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ : $\text{Al}$ ,  $\text{ZnO}$ : $\text{Al}$ ,  $\text{SnO}_2$ : $\text{F}$ ,  $\text{Cd InO}_x$ ..... الخ، وأصبح الحصول على مثل هذه المواد التي تملك أفضل شفافية للضوء المرئي و في نفس الوقت ناقليه جيدة هو التحدي الصناعي المهم [3]. تم تحضير طبقات رقيقة من أكسيد الزنك أول مرة في اليابان في عام 1968، وبعدها تم التحسين في الخواص المجهريّة و الكهربائية والفيزيائية [2].

في هذا الفصل سنتعرف على بنية هذه الأكاسيد إضافة إلى مختلف خواصها و سنعرج في الأخير إلى أكسيد الزنك الذي سيكون محل الدراسة في الفصول القادمة.

## Structure of (TCO)

## 1.1.1 بنية TCO:

في ظل نظرية عصابات الطاقة نستطيع تصنيف المواد في الطبيعة إلى ثلاثة أصناف كبرى النواقل والعوازل و أشباه النواقل, في حالة المعادن تكون عصابة النقل (BC) و عصابة التكافؤ (BV) متداخلتين, و هذا يسمح بحرية حركة الالكترونات, بينما في أشباه النواقل يوجد شريط ممنوع على الالكترونات يفصل عصابة النقل على عصابة التكافؤ يسمى بفجوة الطاقة و يرمز له بـ  $E_g$  في حالة ما إذا فاقت فجوة الطاقة  $5eV$  عندها نكون نتكلم عن العوازل.

الأكاسيد الناقلة الشفافة هي مركبات ثنائية أو ثلاثية, تحتوي على واحد أو اثنين من العناصر المعدنية, و هي عبارة أيضا على أشباه نواقل منحطة (حيث سوي فرمي يقع في عصابة النقل أو عصابة التكافؤ) بفجوة طاقة تساوي أو تفوق  $3eV$ , تكون جيدة الناقلة بحيث ناقليتها في حدود  $10^3 \text{ (cm}^{-1} \cdot \text{s)}$ , بالإضافة إلى شفافية عالية  $80\%$ , المجال المرئي أي معامل إخماد  $k$  يقارب  $0.0001$  [4].

## TCO's Doping

## 2.1 ا تطعيم TCO:

و يمكن تصنيف TCO إلى فئتين رئيسيتين؛ TCO من نوع (n) و TCO من نوع (p)

### ▪ الحالة الذاتية ل TCO:

الخصائص الذاتية للأكاسيد الموصلة الشفافة تجعل منها غالبا عبارة عن نصف ناقل منحل من نوع n, حيث يكون شبه الناقل الذاتي أو النقي عندما لا توجد أي ذرة مطعمة. في هذه الحالة يتحقق هذا التوازن  $n = p = n_i$ , ويمثل التركيز الذاتي, ومن أجل تحسين ناقلية يرفع عدد حاملات الشحنة بالتطعيم الذي يتعلق بتكافؤ المطعومات أو مواقع الزرع, المانحات أو الآخذات ونحصل على ناقلة من نوع n أو p: [5]

### ❖ تطعيم من نوع n لـ TCO:

يتم هذا النوع من التطعيم و ذلك باستبدال ذرة المعدن أو الأكسجين, هذا التطعيم يتعلق بحجم ذرات التطعيم و كذلك بدرجة ذروتها في الشبكة البلورية للأكسيد الناقل الشفاف, بحيث يمكن على سبيل المثال تطعيم أكسيد القصدير بأحد العناصر التالية: الفلور (F) أو الانتيمون (Sb) أو النيوبيوم (Nb) بالإضافة الى بعض المعادن مثل: النحاس (Cu)الحديد



والكوبالت (Co) و النيكل (Ni) أما في ما يتعلق بأكسيد الزنك فهو يطعم في الغالب بالألمنيوم (Al) و كذلك بالجاليوم (Ga) أو الانديوم (In) [6]. جميع المطعمات المذكورة سابقا تعزز TCO (شبه ناقل) من النوع n, حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين مستوى في فجوة الطاقة تحت عصابة النقل, و زيادة التطعيم يؤدي الى تطوير هذا السوي وتداخله مع عصابة النقل, بالتالي فان عدد كبير من الالكترونات تشارك في التوصيل, و منه تزيد الناقلية بزيادة التطعيم [6].

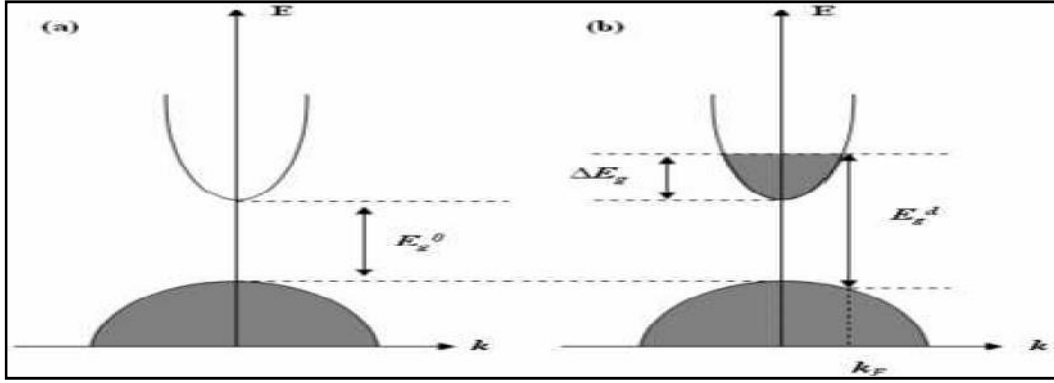
❖ تطعيم نوع p للTCO:

التطعيم من النوع p لا يزال موضوع بحث , في السنوات الأخيرة أجريت دراسات تطعيم من نوع p على بعض الأكاسيد الناقلة الشفافة, أكسيد الزنك هو أكثر أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة دراسة في هذا النوع من التطعيم , ويجري التطعيم عن طريق استبدال الأكسجين بالازوت (N) و يمكن كذلك عن طريق التطعيم المزدوج ألمنيوم – نيتروجين (Al-N) [6].

جدول (1.1): يبين تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة [9.8]

Types of TCO		
intrinsic TCO	doping TCO	
	n-type	p-type
CdO, SnO <sub>2</sub> , ZnO, In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgIn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CdGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> , CdSnO <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> , ZnSnO <sub>3</sub> , Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , In <sub>4</sub> Sn <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , GaInO <sub>3</sub>	ZnO: B, Al, In, Ga, Si, Sn, F, Cl In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Sn, Ti, Zr, F, Cl SnO <sub>2</sub> : Sb, As, P, F, Cl CdSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> y	CuMO <sub>2</sub> (M = Al, Ga, Sr, and Ln = lanthanides); in which Cu acts as dopant Or M <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Cu In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> A: g -ZnO: (Ga and N) (codoped).

تتعلق الحالات المشغولة الأكثر تزودا بالطاقة بتركيز الحوامل  $n_p$ . يمكن أن تكون بنية عصابة الأكاسيد الشفافة الناقلة TCO مقربة لبنية عصابة القطع المكافئ كما هو موضح في الشكل (1.1) أين تمثل الأجزاء الرمادية الحالات المشغولة. حينما يكون الحد الأقصى  $BV$  والحد الأدنى  $BC$  متموقعين في نفس القيمة ( $k = 0$ ) فشبه الناقل موصوف بشبه ناقل بفجوة مباشرة. ومن اجل قيم مختلفة فشبه الناقل له فجوة غير مباشرة [7].



الشكل (1.I): شكل توضيحي لبنية العصابات على شكل قطع مكافئ لـ TCO غير مطعممة (a) و TCO مطعممة لشبه ناقل ذي فجوة مباشرة حيث  $E_g^0$  فجوة الطاقة الذاتية و  $E_g^d$  قيمة فجوة الطاقة بعد التطعيم. [10].

### TCO's Electrical properties

### 3.1 الخواص الكهربائية للـ TCO

منذ سنة 1970 بدأ الاهتمام بدراسة الخواص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة [11] بحيث تصنف الأكاسيد على

حسب الخواص الكهربائية على أنها أنصاف نواقل بفجوة طاقة كبيرة نسبياً.

### Band gap width

### 1.3.1 عرض الشريط الممنوع

تتميز الأكاسيد الشفافة بشريط ممنوع عريض (فجوة طاقة) تتغير من 3eV إلى حوالي 5eV يعتمد هذا العرض على عدة عوامل نذكر منها: نوع مركبات المحلول و كذلك طريقة الترسيب و الشروط التجريبية للترسيب, الجدول (2.I) يعرض بعض الأكاسيد الناقلة الشفافة مرفقة بقيمة الفجوة:

جدول (2.I): جدول يبين قيمة فجوة الطاقة لبعض الأكاسيد [8].

TCO	Gap(eV)
ZTO	>3
ZnO	(3.2 – 3.3)
TiO <sub>2</sub>	(3 – 3.2)
SnO <sub>2</sub>	(3.6 – 4.2)
ITO	4.2

### Electrical conductivity

### 2.3.1 الناقلية الكهربائية: (cm<sup>-1</sup>)

يرمز للناقلية الكهربائية بالرمز و وحدتها (cm<sup>-1</sup>) و يعبر عن النافية في حالة أشباه النواقل بالعلاقة (1.I) [12]:

$$= n \cdot q \cdot \mu \quad (1.I)$$

حيث : الناقلية الكهربائية.

n: تركيز حوامل الشحنة.

q: الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون.

$\mu$ : الحركة الكهربائية.

تعرف أيضا المقاومة على أنها مقلوب الناقلية [12]:

$$\rho = 1/ \quad (2.I)$$

حيث : الناقلية الكهربائية.

p: المقاومة الكهربائية.

### Superficiel resistance

### 3.3.1 المقاومة السطحية $R_s$ :

تستخدم الأكاسيد الناقلة الشفافة على شكل طبقات رقيقة, يتم تعريف احد خواصها الكهربائية المهمة و هي المقاومة

السطحية, يعبر عنها عن طريق النسبة بين المقاومة على سمك الغشاء يرمز لها بـ  $R_s$  وحدتها  $\Omega$  [12]:

$$R_s = 1/\sigma d \quad (3.I)$$

حيث:

$R_s$ : المقاومة السطحية للعينة.

d: سمك الغشاء.

### Electrical mobility

### 4.3.1 الحركة الكهربائية $\mu$ : ( $C m^2/V.S$ )

حركية حاملات الشحنة (الالكترونات و الثقوب) هي عامل مهم و مؤثر على ظاهرة التوصيل الكهربائي, بحيث الزيادة في

هذا العامل يؤدي إلى تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة.

الحركية تعتمد أساسا على انتشار حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة, في الواقع الزيادة الكبيرة في تركيز حاملات الشحنة يخفض قيمة الحركة نتيجة التصادم بالتالي تنقص الناقلية معها [13]. كما ذكرنا, الحركة عامل ضروري للحصول على ناقلية جيدة و تعرف الحركة بالعلاقة (5.I) [12].

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} = \frac{q.l}{m^*.V_f} \quad (4.I)$$

حيث:

q: الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون.

: زمن الاسترخاء (الزمن بين تصادمين متتاليين للإلكترون).

m\*: الكتلة الفعالة للإلكترون.

V<sub>f</sub>: سرعة فرمي الإلكترون.

l: المسار المتوسط الحر بين تصادمين.

#### 4. I الخصائص الضوئية لـTCO's Optical properties

تتمثل الخصائص الضوئية في ثلاثة ظواهر أساسية تجاه الأمواج الضوئية وهي: الانعكاس, الانكسار و النفاذ بحيث تتمثل هذه الظواهر في ثلاثة متغيرات T (النفاذية) و R (الانعكاس), A (الامتصاصية) كذلك عامل الامتصاص .

#### 1.4. I النفاذية T : Transmission

يعرف على انه النسبة بين شدة الشعاع الضوئي العابر للمادة المدروسة الى شدة شعاع الضوء الوارد

$$T = \frac{I}{I_0} \text{ و } T_{\%} = 100.T \quad (6.I)$$

#### 2.4. I الانعكاسية R : Reflectance

هو شدة الضوء الذي ينعكس على سطح المادة (العائد) الوارد عليها نسبة الى شدة الضوء

$$R = \frac{I_r}{I_0} \text{ و } R_{\%} = 100.R \quad (7.I)$$

## Absorption

## 3.4.1 الامتصاصية A :

يعبر عن النسبة بين شدة الشعاع الضوئي الممتص من طرف المادة و شدة الشعاع الضوئي الوارد

$$A_{\%} = 100.A \quad \text{و} \quad A = \frac{\Phi_A}{\Phi_0} \quad (8.I)$$

بالإضافة الى أن:

$$0 = A + T + R \quad (9.I)$$

وأيضاً

$$0 = A\Phi_0 + T\Phi_0 + R\Phi_0 \quad (10.I)$$

ومنه نجد:

$$T + A + R = 1 \quad (11.I)$$

## Absorption coefficient

## 4.4.1 معامل الامتصاص $\alpha$

من أجل تحديد هذا المعامل نستخدم علاقة بير لامبيرت Beer-Lambert التي تربط معامل الامتصاص مع R و

[14] T

$$T = (1 - R)e^{-\alpha d} \quad (12.I)$$

$\alpha$ :معامل الامتصاص

R: معامل الانعكاس

d:سمك الغشاء

## Extinction coefficient K

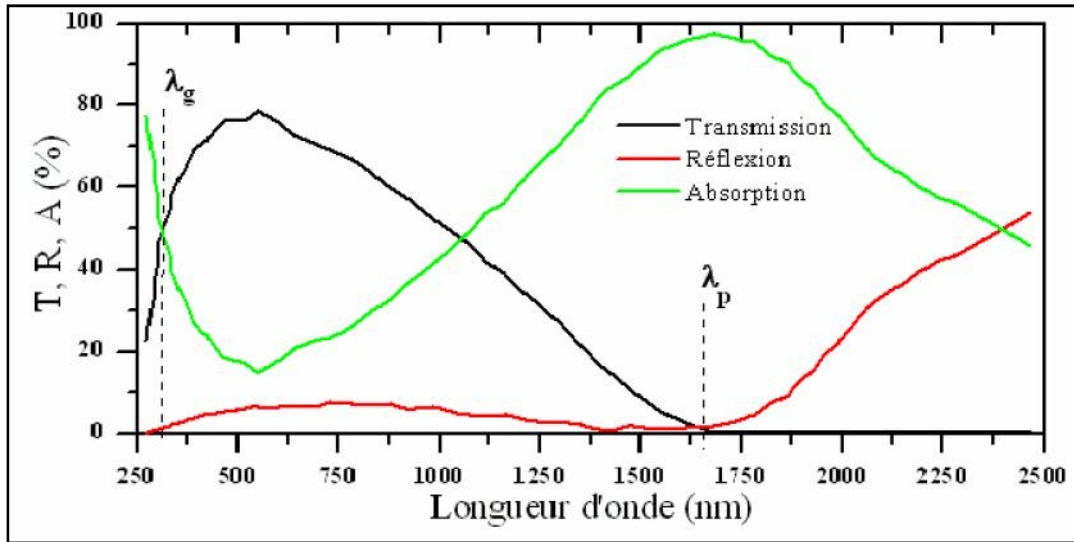
## 5.4.1 معامل الخمود:

يمثل معامل الخمود كمية الطاقة الممتصة في المادة أي الخمود الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية، أي الفقدان من الطاقة بسبب التفاعل بين الموجة والمادة وغيرها من العوامل التي تسبب الفقدان في طاقة الموجة، ويمكن حساب معامل الخمود بالعلاقة التالية [15]:

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (13.I)$$

و يمثل معامل الخمود الجزء الخيالي من معامل الانكسار

$$N = n + ik \quad (14.I)$$



الشكل (2.I): طيف النفاذية والانعكاس والامتصاص لأكسيد ناقل شفاف [16]

هذا المنحنى من أعمال E.Elangovan ومساعديه [16]، يظهر أن طيف الانعكاس و النفاذية لهذا الأكسيد محدودان

بواسطة طولي موجة  $g$  ،  $p$  بحيث أن هذا الأخير تكون عند قيمة النفاذية للطبقة الرقيقة للأكسيد المدروس دنيا، يمكن

تسمية هذا المجال  $[g, p]$  بالنفاذة الضوئية لأنه المجال الذي تعبر فيه الأمواج الضوئية عبر الشريحة .

المجال  $g <$  : يمثل هذا المجال مجال أطوال الأمواج الفوق بنفسجية، تكون طاقة فوتونات هذه الأطوال الموجية أكبر أو

مساوية لمقدار فجوة الطاقة للأكسيد (مجال امتصاصه) فتمتصها الكترونات عصابة التكافؤ وتستغلها للانتقال إلى عصابة النقل .

بما أن الأكاسيد TCO تمتلك فاصل طاقي (شريط ممنوع) يتراوح بين 3 و 4 eV نجد أن هذا المجال من الفاصل الطاقوي ملق بالفوتونات ذات أطوال الأمواج في المجال [ 300nm و 400nm ]. عندما تمتص هذه الفوتونات تقوم طاقتها بتحفيز انتقال الإلكترونات لعصابة النقل، في هذا المجال لأطوال الأمواج يمكن تحديد قيمة فجوة الطاقة  $E_g$  وذلك عن طريق استخدام منحني العلاقة (15.I) وذلك في مجال أطوال الأمواج المعتبر سابقا .

$$\alpha^2 \propto (h\nu - E_g) \quad (15.I)$$

المجال  $p < < g$  : في كامل هذا المجال والذي يتضمن أطوال الأمواج المرئية بالإضافة إلى أطوال الأمواج تحت الحمراء القريبة من المرئية، الأكاسيد الناقل الشفاف يلعب دور طبقة مضادة للانعكاس وتكون موصلة كهربائيا كذلك. [30]

المجال  $p \geq$  : هذا المجال الأكاسيد الناقل الشفاف يعد منفذ للضوء، إضافة إلى ذلك في هذا المجال الأكاسيد يمتلك خاصية امتصاص قوية، الانخفاض في النفاذية يمكن تفسيره عن طريق نموذج درود الذي يوضح النظرية الكلاسيكية للإلكترون الحر [15] والتي تعتبر الإلكترونات الحرة كبلازما الكترونية مهتزة بالتواتر (التردد)  $p$  والمرتبطة بالطول الموجي  $p$  والذي يعبر عنه بالمعادلة (16. I) [8].

$$p = 0 \frac{\epsilon}{\epsilon - 1} \quad (16. I)$$

$\lambda$ : الطول الموجي الذي تكون من اجله قيمة الانعكاس دنيا.

$\epsilon$ : السماحية الكهربائية.

الزيادة في قيمة الامتصاص عند الطول الموجي  $p$  من طرف طبقة الأكاسيد المرسبة يكون نتيجة للإلكترونات الحرة تردد البلازما بدلالة تركيز الإلكترونات الحرة  $N_e$ ، كذلك السماحية الخاصة بالمادة (الأكاسيد الناقل الشفاف)  $\epsilon_1$  ، بالإضافة إلى سماحية الفراغ  $\epsilon_0$  وأخيرا الكتلة الفعالة للإلكترون  $m^*$  يعطي من الشكل في المعادلة [8].

$$p = \frac{1}{2\pi} \frac{N_e q^2}{\epsilon_0 \epsilon_1 m^*} \quad (17. I)$$

$N_e$ : تركيز الإلكترونات الحرة

$\epsilon_1$  السماحية الكهربائية الخاصة بالمادة

$\epsilon_0$  السماحية الكهربائية في الفراغ

$m^*$  الكتلة الفعالة للإلكترون.

العلاقة بين الطول الموجي  $\lambda_p$  وتواتر البلازما تكون كالتالي [8]

$$\lambda_p = \frac{c}{\nu_p} = \frac{c}{2\pi} \sqrt{\frac{Neq^2}{m^* \epsilon_0 \epsilon_1}} \quad (18. I)$$

حيث:

$c$ : سرعة الضوء في الفراغ.

ترتبط السماحية الكهربائية بمعامل الانكسار  $n$  والإخماد  $k$  بواسطة المعادلة التالية:

$$= (n - i \cdot k)^2 \quad (19.I)$$

تتغير قيم  $n$  و  $k$  وفقا للمدى ضوء الطيف.

إذا كان  $\nu > \nu_p$  أو  $\omega > \omega_p$  فإن الجزء التخيلي ل  $n$  يصبح كبير والجزء الحقيقي يكون سالب، هذا يعطي معامل انكسار عالي.

إذا كان  $\nu < \nu_p$  أو  $\omega < \omega_p$  في هذه الحالة الجزء التخيلي ل  $n$  يتحول إلى صفر بالإضافة إلى الامتصاص من قبل TCO

يكون ضعيفا ويعطى هنا معامل الانكسار بالعلاقة (20.I):

$$n = \sqrt{\epsilon_\infty \left(1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2\right)} \quad (20.I)$$

حيث:

: سماحية في التردد عالي.



$W_p$  و  $W$ : هما نبضات البلازما وذلك لطول موجي معين [6].

Quality coefficient ( )<sup>-1</sup>

#### 4.6.1. معامل الجودة

بالنسبة للأكاسيد الناقلة الشفافة، يوجد معامل يمثل النسبة بين الخصائص الضوئية والخصائص الكهربائية اقترحه العالم G. Haacke وذلك في سنة 1976 [18,17].

يمثل هذا المعامل العلاقة بين الخصائص الضوئية والكهربائية للأكسيد الناقل الشفاف، ويعرف هذا المعامل على أنه النسبة بين النفاذية المتوسطة في المجال المرئي (400nm و 800nm) على المقاومة السطحية (وتسمى المقاومة المربعة) لطبقة الأكسيد الناقل الشفاف ويعطي بوحدة <sup>-1</sup>.

$$TC = \frac{T^{10}}{R_S} \quad (21.I)$$

### Zinc Oxide properties

#### 5.1 خصائص أكسيد الزنك:

#### Zinc oxide structure (ZnO)

#### 1.5.1 بنية أكسيد الزنك (ZnO):

يتبلور أكسيد الزنك في ثلاثة أنواع معروفة وهي:

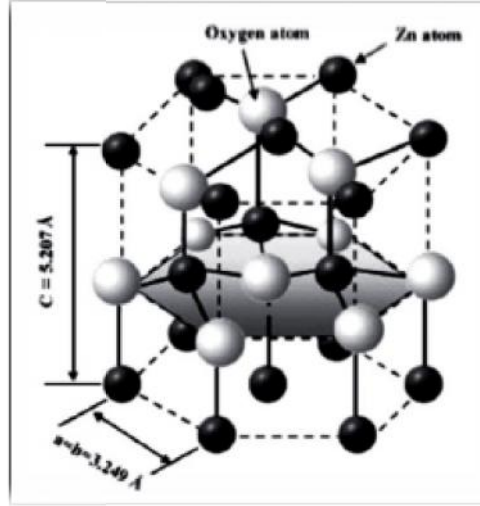
1- سداسي متراس (Hexagonal Wurtzite).

2- ملح صخري (Rock Salt).

3- مكعب (Cubic Zinc-Blend).

يعد النوع الأول أكثر الأنواع استقرارا ووجودا في الطبيعة من غيره وكما مبين في الشكل (I. 3) ويمتلك ثوابت شبكية ذات القيم ( $a=3.249 \text{ \AA}$ ) و ( $c=5.207 \text{ \AA}$ ) وان قيمة النسبة ( $c/a$ ) قريبة جدا من القيمة المثالية للخلية السداسية والتي تساوي ( $1.633 \text{ \AA}$ ).

إن أغشية أكسيد الزنك قد تكون أحادية التبلور (Single Crystal) أو متعددة التبلور (Polycrystalline)، أما التركيب العشوائي (Amorphous) فيمكن الحصول عليه إذ حضرت عند درجة حرارة ( $180^{\circ}\text{C}$ ) أو أقل من ذلك، إذ تعد هذه درجة حرارة حرجة لهذه المادة لغرض تحضيرها بطريقة التحلل الكيميائي الحراري [19, 20].



الشكل (3. I): التركيب السداسي المتراص (Hexagonal Wurtzite) لـ (ZnO) [1].

## 2.5.1 الخصائص الفيزيائية لـ (ZnO) Physical Properties of (ZnO)

يصنف أكسيد ، بوصفه أحد أشباه الموصلات التي تنتمي الى المجموعة الثانية والسادسة في الجدول الدوري، إذ يمتاز بامتلاكه فجوة طاقة مباشرة كبيرة نسبياً تصل الى ( $3.37\text{ eV}$ ) وطاقة ربط (الكترن - فجوة) عالية تصل ( $60\text{meV}$ ) والجدول (3.I) يبين بعض هذه الخصائص، كذلك يصنف ضمن مجموعة أكاسيد التوصيل الشفافة (TCO) المعروفة والتي تمتلك نفاذية عالية في المنطقة المرئية وانعكاسية جيدة في المنطقة تحت الحمراء القريبة مع توصيلية كهربائية من النوع السالب (n-type) في أغلب الأحيان [21, 22].

الجدول (3.I) : الخصائص الفيزيائية لأكسيد الزنك [1].

Properties	ZnO
Lattice parameters at 300 K	
— $a_0$ (nm)	0.32495
— $c_0$ (nm)	0.52069
Density (g/cm <sup>3</sup> )	5.606
Stable phase at 300 K	Wurtzite
Melting point (°C)	1975
Thermal conductivity (Wcm <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> )	0.6, 1-1.2
Linear expansion coefficient	$a_0$ : $6.5 \text{ cm}^3 \times 10^{-6}$ $c_0$ : $3.0 \text{ cm}^3 \times 10^{-6}$
Static dielectric constant	8.656
Refractive index	2.008
Band gap (RT)	3.370 eV
Band gap (4 K)	3.437 eV
Excitation binding energy (meV)	60
Electron effective mass	0.24
Electron Hall mobility at 300 K (cm <sup>2</sup> /Vs)	200
Hole effective mass	0.59
Hole Hall mobility at 300 K (cm <sup>2</sup> /Vs)	5-50

### Electrical properties

### 3.5.1 الخصائص الكهربائية:

### 1.3.5.1 حافة الامتصاص فجوة الطاقة لأكسيد الزنك:

#### Absorption edge energy gap of zinc oxide

إن الزيادة السريعة الحاصلة في الامتصاص عندما تكون طاقة الإشعاع الممتص مساويا تقريبا لفجوة الطاقة تسمى بحافة الامتصاص الأساسية وهي سمة مشتركة لجميع المواد شبه موصلة، حيث تتراوح فجوة الطاقة لأكسيد الزنك بين 3.2 eV و 3.3 وفي بعض المواد قد لا تظهر حافة امتصاص عند قيمة فجوة الطاقة، وبهذا سيكون هناك نوعان من الانتقالات بين حزمة الطاقة في أشباه الموصلات [23].

#### Direct Transitions

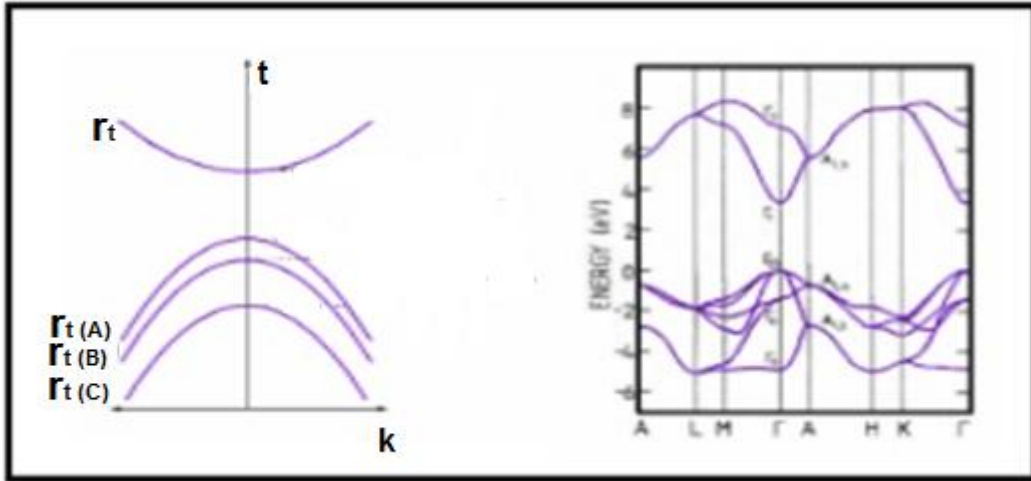
#### ❖ الانتقالات المباشرة

عندما ينتقل الإلكترون من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل عند النقطة نفسها في الفضاء (k-space) عند الشرط ( $k=0$ )، هذا النوع من الانتقال يسمى الانتقال المباشر المسموح (Allowed Direct Transition)، وعندما يكون ، الإلكترون من المناطق المجاورة إلى مناطق الانتقال المباشرة المسموح مع بقاء شرط عدم تغير قيمة المتجه ( $k$ ) عندها

يسمى هذا الانتقال بالانتقال المباشر الممنوع (Forbidden Direct Transition) وفي هذا النوع من اشباه الموصلات تعطى معادلة الامتصاص بالعلاقة [23] :

$$(\hbar\nu) = A (\hbar\nu - E_g)^r \quad (22.I)$$

ومن هذه المعادلة يمكن تحديد نوعية الانتقال في أشباه الموصلات ذات الفجوة المباشرة فعندما تكون  $\Gamma$  مساوية  $(1/2)$  يكون الانتقال انتقالا مباشرا مسموحا، وعندما تكون  $\Gamma$  مساوية  $(3/2)$  يكون الانتقال مباشرا ممنوعا، وكذلك بين الشكل (4.I) امتلاك (ZnO) فجوة الطاقة المباشرة وان حزمة التكافؤ تنفصل فيه الى ثلاث حزم فرعية أخرى.

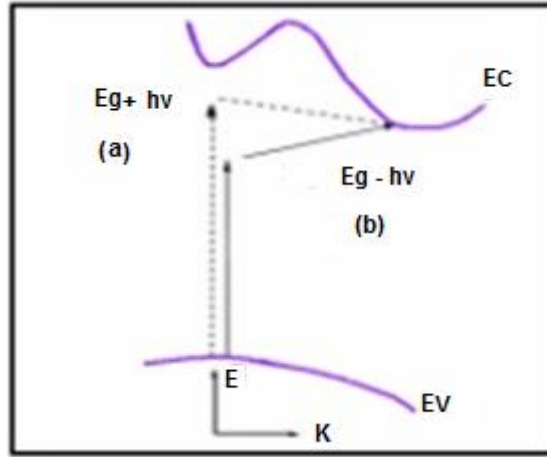


شكل (4.I): يوضح فجوة الطاقة المباشرة لـ (ZnO) [23].

### Indirect Transitions

### ❖ الانتقالات الغير المباشرة:

يحصل الانتقال الغير المباشر للالكترونات عند عدم تطابق طاقتي قمة حزمة التكافؤ وقعر حزمة التوصيل في فضاء متجه الموجه  $(k)$  بحيث يكون الانتقال بين نقطة في حزمة التكافؤ وأي نقطة في حزمة التوصيل وبصورة غير عمودية وبذلك ستكون قيمة متجه  $(k \neq 0)$ .



شكل (5.I): الانتقالات الالكترونية: (a) الانتقال المباشر (b) الانتقال غير مباشر [24]

## Zinc Oxide applications

## 4.5.1 تطبيقات أكسيد الزنك

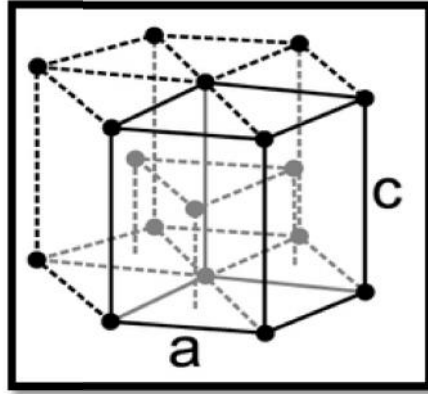
هناك تطبيقات عدة لأكسيد الزنك منه استخدامه في [23]:

- 1- الأقطاب الشفافة للصمامات الثنائية الليزرية .
- 2- الترانزستورات.
- 3- الأقطاب الكهربائية الشفافة في لوحات العرض المستوية (البلورة السائلة، LCD) شاشات البلازما).
- 4- مجاميع الخلايا الشمسية الحرارية .
- 5- الزجاج المخفض لقوة الإشعاع.
- 6- أشباه الموصلات المغناطيسية الخفيفة .
- 7- يستخدم كعامل مساعد بصري ذي فعالية كيميائية عالية .
- 8- خطوط المايكرويف.

## Properties of lanthanum (La)

## 6. I خصائص اللانثانوم

يعد عنصر كيميائي فلزي رمزه La، و عدده الذري 57، وزنه الذري 138.905، درجة انصهاره 920 درجة سيليزية، و هو يعتبر من العناصر الأرضية النادرة من الجدول الدوري و يتأكسد بسرعة، أحيانا يمكن اعتباره أول عنصر من عناصر سلسلة اللانثيدات و التي اسم هذه المجموعة اشتق منه .ويمتلك اللانثانوم تركيب بلوري سداسي [25].



شكل(6.I): يوضح بنية اللانثانوم [25].

## Abstract

## 7. I الملخص:

من خلال هذا الفصل تعرضنا للخصائص العامة للأكاسيد الناقلة الشفافة من حيث البنية والخصائص الكهربائية إضافة للخصائص الضوئية، عرفنا أيضا معامل الجودة الذي يعبر عن مقدار توافق هذه الخصائص، ثم خصصنا الدراسة على أكسيد الزنك وعرضنا خواصه البنيوية والفيزيائية وتعرفنا على تطبيقات أكسيد الزنك الواسع النطاق.

:

- [1] Meriem BOUHENNI "Structural and opto-electrical study of ZnO thin films elaborated by spray pyrolysis(hom mad).for the Degree of Master.
- [2] G.M. Nam, M. S. Kwon, Al-doped ZnO via Sol-Gel Spin-coating as a Transparent Conducting Thin Film, Journal of Information Display, Vol. 10, N 1, March 2009
- [3] P. F. GERHARDINGER and R. J. MCURDY, Thin Films for Photovoltaic and Related Device Applications , Mater. Res. Soc. Symp. Proc, Pittsburg, Vol 426, p 399, (1996).
- [4] K. BADEKER, Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Metallic Compounds , Ann. Phys.vol 22, p749 , (1907).
- [5] C. G. FONSTAD , R. H. REDIKER, Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals , Journal of Applied Physics, vol 42 No7 , p 2911-2918, (1971).
- [6] "دراسة الخصائص الضوئية والكهربائية والبنية لشرائح أكسيد القصدير SnO<sub>2</sub> موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية. مذكرة ماستر فرع فيزياء، جامعة الوادي Sb
- [7] A. RAHAL, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires" , Mémoire de Magister ,UNIVERSITE D'ELOUED , (2013).
- [8] A.N. Banerjee a, K.K. Chattopadhyay, Recent developments in the emerging field of crystalline p-type transparent conducting oxide thin films, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 50 (2005) 52e105.
- [9] Yanwen Zhou, "THE PRODUCTION AND PROPERTIES OF TCO COATINGS PREPARED BY PULSED MAGNETRON SPUTTERING FROM POWDER TARGETS", The University of Salford, Salford, UK, Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements of the Degree of Doctor of Philosophy, January 2005.
- [10] T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich, D. Schleich "Thin film crystalline SnO<sub>2</sub>-Lithium electrodes "Journal of the Electrochemical Society, Vol. 145 N°1, p. 1, 1998.
- [11] K. Murali, T. Saravanan, T. Poovarasan, R. Karthikeyan " Li-SnO<sub>2</sub> anodes for lithium rechargeable batteries "Proceeding of the 197th meeting of the Electrochemical Society, Toronto, 2000
- [12] El .H .CHAREF," Détermination des Caractéristiques Optiques des Couches Minces du ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique", CENTRE UNIVERSITAIRE D'EL-OUED , (2012).
- [13] T. K. SUBRAMANYAM, B . SRINIVASULU and S. UTHANNA, Physical

- Properties of Zinc Oxide Films Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures , Crystal Reserch Technology, vol 35,p 1193-1202, (2000).
- [14] J. WANG, V. SALLET, F. JOMARD, A.M. BOTELHO, E. ELAMURUGU, R. MARTINS, E.FORTUNATO, "Influence of substrate temperature on N-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering", Thin Solid Films, vol515, p 8785-8788, (2007).
- [15] X. HUAT, Synthesis of highly conductive and transparent ZnO nanowisker films using aqueous solution , Journal of the Ceramic Society of Japan, vol 116, p384-388 , (2008)
- [16] E . ELANGO VAN, K . RAMAMURTHI, A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films , Applied Surface Science, vol 249, p183– 196, (2005).
- [17] A.A. Yadav, E. U. Masumdar, A. V. Moholkar, M. Neumann, K. Y. Rajpure, C. H. Bhosale, Electrical, structural and optical properties of SnO 2:F thin films: Effect of the substrate temperature , Journal of Alloys and Compounds, vol 488, p 350- 355, (2009).
- [18] G. GORDON, " Criteria for Choosing Transparent Conductors " , MRS Bulletin, vol 25, p52-57, (2000).
- [19] J. K. Behera, "Synthesis and Characterization of ZnO Nanoparticles", M.Sc. Thesis, National Institute of Technology, India, (2005).
- [20] T. Nakagawa, K. Matsumoto, I. Sakaguchi, M. Uematsu, H. Haneda, N.Ohashi, "Analysis of Indium Diffusion Profiles Based on the Fermi- Level Effect in Single-Crystal Zinc Oxide", Journal Applied Physics **47**, (2008) 7848-7850.
- [21] C. Jagadish, S. Pearton, "Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures", Elsevier Limited, (2006).
- [22] A. Khan, "Synthesis, Characterization and Luminescence Properties of Znic Oxide Nanostructures", Ph.D. Thesis, Ohio University, (2006).
- [23] T. K. Subramanyam , B. Srinivasulu, and S. Uthanna , "Physical Propertie of Zinc Oxide Films Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures", Crystal Research and Technology, vol. 35, no. 10, p. 1193, (2000).
- [24] الفيزيائية زياد طارق خضير المجمعى " تصميم وتصنيع التراكيب النانوية المنمأة بتقنية APCVD وظروف الترسيب للمركب (ZnO: Fe) كلية التربية ابن الهيثم –
- [25] Guan, Lunhui, Suenaga, Kazu, Okubo, Shingo, Okazaki, Toshiya; Iijima , Sumio (2008). "Metallic Wires of Lanthanum Atoms Inside Carbon Nanotubes". Journal of the American Chemical Society 130 (7): 2162–2163.



# الفصل الثاني

تقنيات الترسيب وطرق التحليل

## II. مقدمة

## Introduction

إن التطبيقات الواسعة في مجال الطبقات الرقيقة دفعت الباحثين الى استحداث طرائق مختلفة، لتحضير هذه الأغشية يرجع هذا الاختلاف الى تنوع مجالات استخدام هذه الطبقات، وبشكل عام يتم تقسيم طرق التحضير الى طريقتين: فيزيائية (PVD) و كيميائية (CVD) و سنركز في هذا الفصل على طريقة الرش الكيميائي الحراري (CSP) والتي ستكون محل دراستنا. إذا ما مفهوم الطبقات الرقيقة و ما هي طرق ترسيبها و تحليلها؟

## 1. II. الطبقات الرقيقة:

## Thin Films

تعد اليوم دراسة المواد المرسبة بشكل أغشية رقيقة أحد الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية والكيميائية لوصف طبقة واحدة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها مايكرونا واحدا.

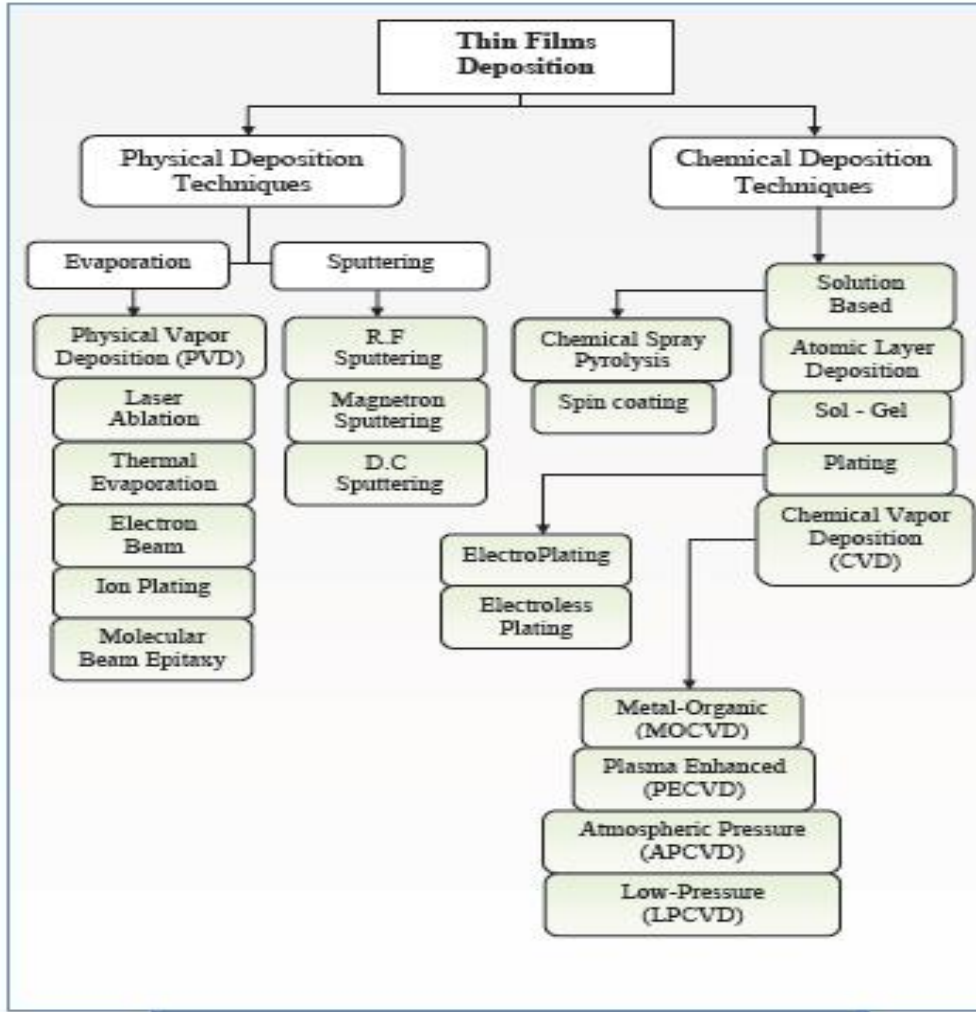
إن فيزياء الأغشية الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة والذي تبلور عنها وأصبح فرعاً قائماً بحد ذاته [1]، حيث يتم ترسيبها على قواعد صلبة (Substrates) تكون من الزجاج أو السيلكون أو الالمينيوم بحسب طبيعة الدراسة. تتميز الأغشية الرقيقة بمساحة سطحية كبيرة وان خواصها الفيزيائية والكيميائية تختلف عن خواص المادة المكونة لها وهي في حالتها الحجمية (Bulk)، فضلاً عن ذلك إمكانية تغير خصائصها البصرية والكهربائية اعتماداً على طرق تحضيرها وظروفها، كتغير نوع الشوائب المضافة أو نسبتها أو تغير درجة حرارة القاعدة [2].

## 2. II. ترسيب الطبقات الرقيقة ومراحل تشكل الطبقات

## Deposition and Phases form of Thin film

### 1.2. II. ترسيب الطبقات الرقيقة:

مع زيادة التقدم العلمي والتكنولوجي تطورت طرق تحضير الأغشية الرقيقة وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الغشاء وتجانسه، نددت طرائقها وأصبح لكل طريقة خصوصياتها ومميزاتها لتؤدي الغرض الذي استعملت من أجله و الشكل (1. II) يوضح مخططاً لبعض تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة [3].



شكل(1.11): تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة [4].

## 1.1.2.11. تقنية الرش الكيميائي الحراري:

### Chemical Spray Pyrolysis Method (CSP)

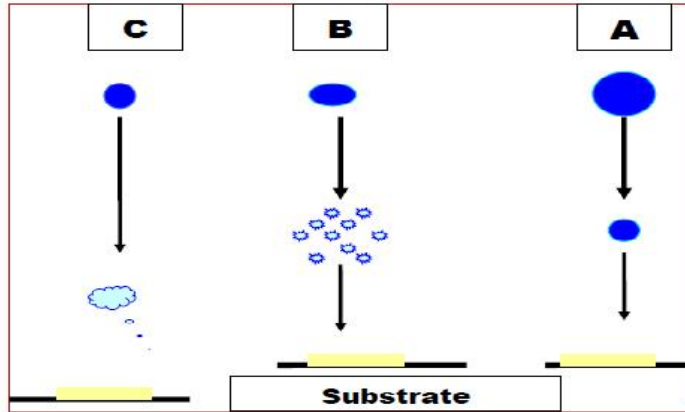
وهي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي وتعد هذه التقنية من الطرائق الكيميائية، وقد تطورت في الستينيات من القرن الماضي وذلك بسبب الحاجة الملحة الى تقنية اقل كلفة لتحضير الألواح ذات المساحات الكبيرة في الصناعات الفوتوفولتائية. حيث حضرت الأغشية الرقيقة للكربتييدات و السيانيدات غير العضوية بالتحلل على قاعدة ساخنة، وأول من استخدم هذه الطريقة الباحثان (Auger & Hotle) عام (1959) إذ قام بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحاً انتقائياً [5].

principle (CSP)

1.1.1.2.11 مبدأ (CSP)

تعد طريقة الرش الكيميائي الحراري الأكثر شيوعاً من بين الطرائق الكيميائية لتحضير الأغشية الرقيقة، و تتلخص هذه الطريقة برش محلول المادة المراد تحضير الغشاء منها على قواعد ساخنة وبدرجة حرارة معينة تعتمد على نوع المادة المستخدمة، إذ يحدث تفاعل كيميائي بين ذرات المادة و القاعدة الساخنة ونتيجة هذا التفاعل يتكون الغشاء الرقيق [6].

إن مبدأ تكوين الأغشية الرقيقة بطريقة الرش الكيميائي الحراري يعتمد على حجم قطرة المحلول النازلة من جهاز الرش (Nozzle) لأن حجم القطرة إذا كان كبيراً فإن الحرارة تكون غير كافية لتحويله إلى بخار وهذا يؤدي إلى تكوين راسب صلب غير متجانس، أما إذا كانت القطرة صغيرة جداً فإن القطرة تجف قبل وصولها إلى قاعدة الترسيب، أما إذا كان حجم القطرة متوسطاً وهي الحالة المثالية (الحالة B) للترسيب إذ يتبخر المذيب قبل الوصول إلى القاعدة وبالتالي تصل إلى القاعدة الساخنة على هيئة بخار وبذلك يحصل التفاعل على القاعدة لتكوين الغشاء [7] و الشكل (2.II) بين حجم القطرات الموضحة سابقاً .



شكل(2.II): حالات الترسيب المختلفة اعتماداً على حجم القطرة المتكونة [7].

❖ ومن مميزات طريقة الرش الكيميائي [8]:

- 1- تعد طريقة اقتصادية لقلّة تكلفة الأجهزة المصنعة والمستخدمه في تحضير الأغشية.
- 2- يمكن تحضير أغشية ذات تجانس جيد وبمساحات كبيرة.
- 3- يمكن تحضير أغشية من مزج مادتين أو أكثر، لها درجات انصهار مختلفة.

❖ أما عيوب هذه التقنية [9]:

- 1- تتطلب الكثير من الجهد والوقت للحصول على أغشية متجانسة.

2- تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط، لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر أو باستخدام السبائك.

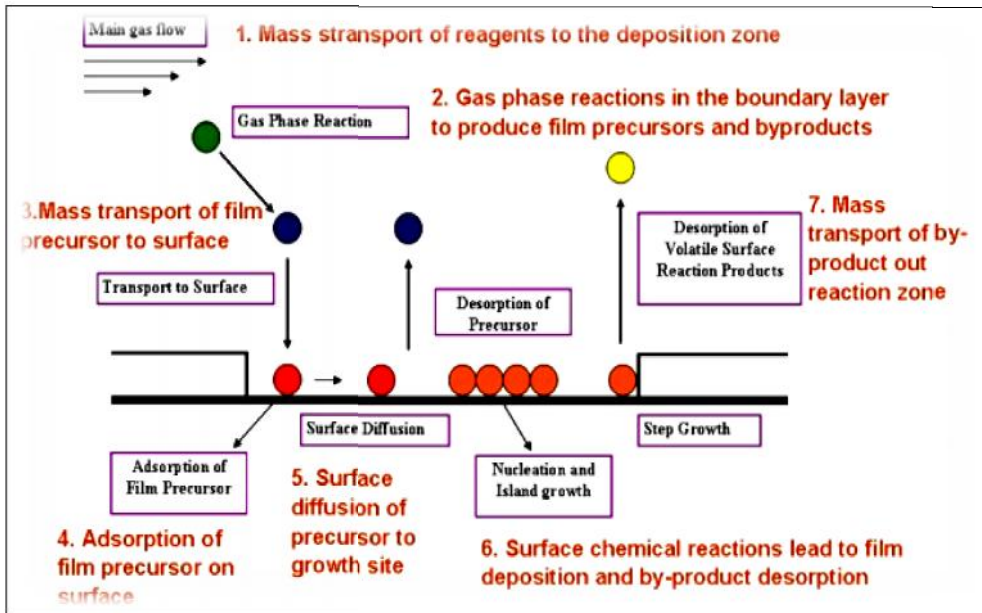
## 2.1.2.11 الترسيب الكيميائي للأبخرة

### Chemical vapor deposition (CVD)

تستخدم طريقة (CVD) في عدد كبير من المجالات نذكر منها الاستعمال الكبير في مجال أنصاف النواقل, حيث تمكن هذه الطريقة من تشكيل راسب على الركيزة (الحامل) ناتج عن الغازات المتفاعلة, و التي تتفاعل كيميائيا مع سطح الركيزة من اجل تكوين طبقة رقيقة صلبة على سطح الركيزة المسخنة, بحيث توفر درجة الحرارة (أكبر من 300°C) [9] طاقة التنشيط اللازمة لبدأ التفاعل الكيميائي [10].

تتطلب طريقة (CVD) درجة حرارة عالية لتلبية احتياجات التفاعل (طاقة التنشيط), بينما الاحتياجات الصناعية تفضل درجات الحرارة المنخفضة. لهذا تعاني هذه الطريقة من تحسينات لتخفيض درجة الحرارة نذكر منها:

- الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما PACVD (Plasma Assisted CVD)
- الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض LPCVD (Low Pressure CVD)
- الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت في الفراغ العالي UHV-CVD (ultra-high vacuum CVD)



الشكل (3.11): يوضح طريقة CVD [11].

### 3.1.2.11 الترسيب الفيزيائي للأبخرة

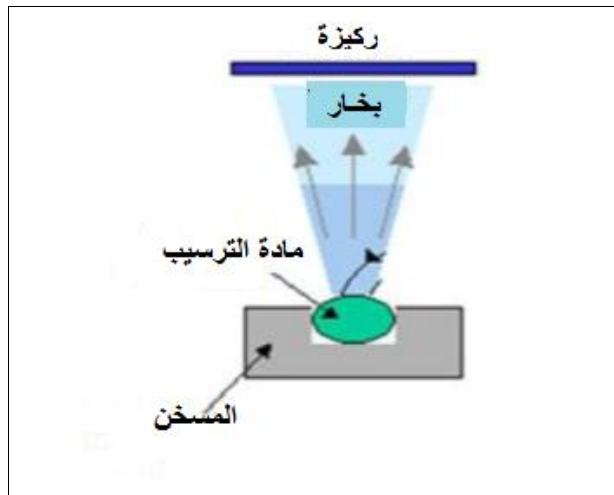
#### Physical Vapor Deposition (PVD)

تقنية الترسيب الفيزيائي للأبخرة لديها مزايا أكثر من الترسيب الكيميائي, على سبيل المثال الأفلام تكون أكثر كثافة, مراقبة العملية تكون أسهل بالإضافة الى أن العملية تكون غير ملوثة, بحيث تشمل هذه العملية التبخير و الرش كذلك الاستئصال بالليزر. [12].

#### Evaporation in a vacuum

#### 1.3.1.2.11 التبخير في الفراغ:

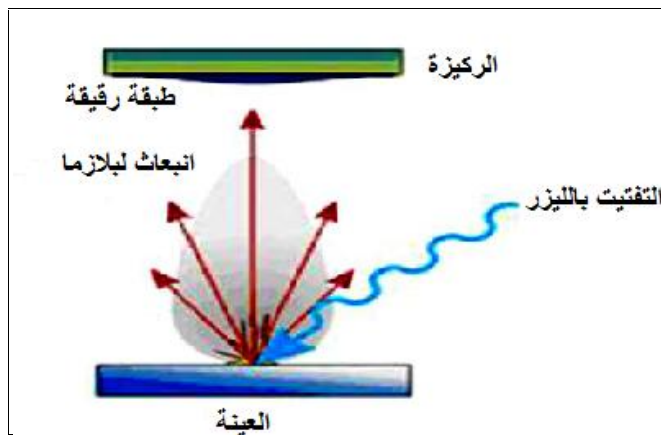
هذه التقنية تعتمد على التبخير أو تسامي المادة المراد ترسيبها و ذلك بتسخينها لدرجات حرارة عالية و هذه العملية تحدث داخل غرفة مفرغة من الهواء , المواد المبخرة تترسب على الركيزة عن طريق التكثيف و التي يتشكل على سطحها طبقة رقيقة من المادة المبخرة, بحيث تختلف طرق التسخين منها التسخين باستخدام فعل جول أو باستخدام حزمة الكترونات مكثفة عالية الطاقة من 5 الى 10 KeV , بحيث أن الطريقة الأولى تستخدم للمواد سهلة الذوبان أما الطريقة الثانية تستخدم للمواد مقاومة للحرارة, سرعة الترسيب تعتمد على درجة حرارة المصدر و المسافة بين المادة المبخرة و الركيزة [12]. لكن تبقى تقنية التبخير مفضلة و خاصة في تطوير مواد عالية النقاوة.



شكل(4.11):رسم تخطيطي لتقنية التبخير في الفراغ [13].

## 2.3.1.2 II تقنية الإقتلاع بالليزر: Pulsed-Laser Ablation Techniques

وهي تقنية تتمثل في إرسال حزمة ليزر مكثفة على هدف كبير بالنسبة للحزمة ( بحيث أن الهدف مصنوع من المادة المراد ترسيبها ) و تكون استطاعتها عالية بما فيه الكفاية لإخراج كمية من مادة الهدف التي تكون عمودية على سطح الركيزة لتشكيل سحابة من المادة المقتلعة التي تترسب على الركيزة الساخنة وهذا من أجل توفير الطاقة اللازمة لتحفيز تبلور الطبقة الرقيقة بحيث هذه الأخيرة تكون موضوعة على التوازي مع الهدف كما هو مبين في الشكل (II.5)[10].



الشكل (II.5): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الاقتلاع بالليزر[3].

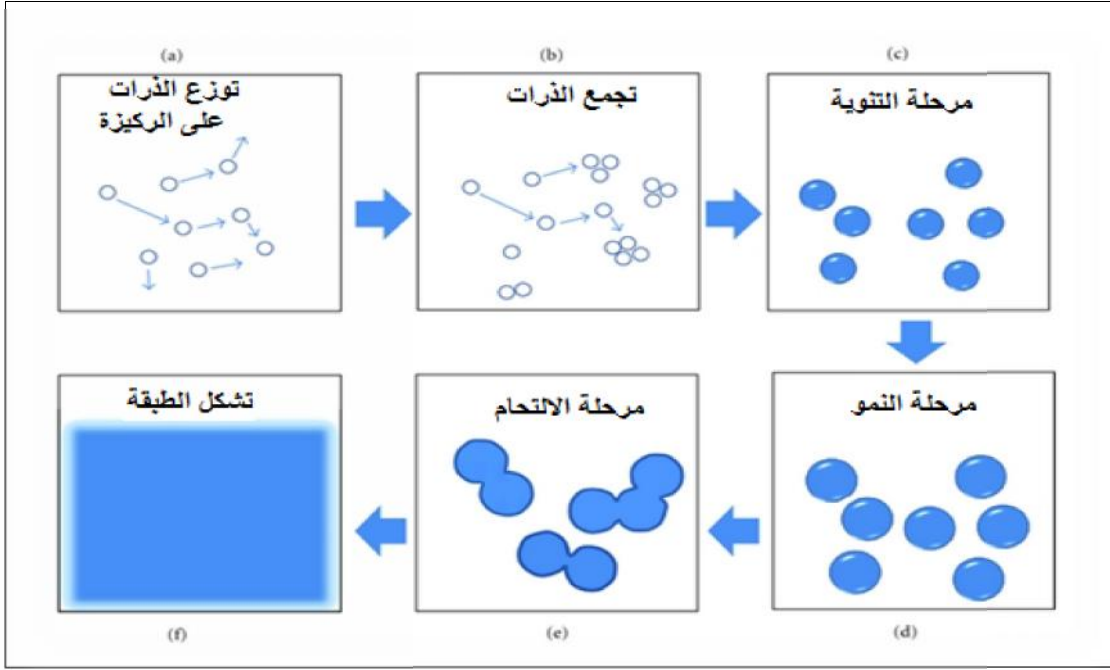
## 2.2. II مراحل تشكل الطبقات الرقيقة: Phases form thin films

نعد البنية المجهرية للطبقات الرقيقة حساسة للخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة المعنية خلال نموها وكذلك الشروط الفيزيائية لترسيب في كل مرحلة من مراحل تطور الطبقة الرقيقة [14] بحيث تخضع طرق الترسيب الى ثلاث مراحل كما هو موضح في الشكل (II.6).

1- مرحلة التنبؤ.

2- مرحلة نمو الأنوية.

3- مرحلة الالتحام.



شكل (6. II): رسم تخطيطي يوضح مراحل تشكل الطبقات [15].

## Characterization Techniques

## 3. II التقنيات المستعملة:

### Structural Properties

### 1.3. II الخصائص البنيوية

تساهم دراسة الخواص التركيبية للأغشية في تحديد هوية الأغشية المتحصل عليها، من طبيعة ونظم رصفها و نوع المستويات البلورية، وتساعد دراسة الخواص التركيبية على تفسير النتائج المتباينة والكثيرة تبعا لتغير ظروف التحضير ونوع ونسب مواد التطعيم وغيرها من المؤثرات الأخرى [5].

### X-Ray Diffraction (XRD)

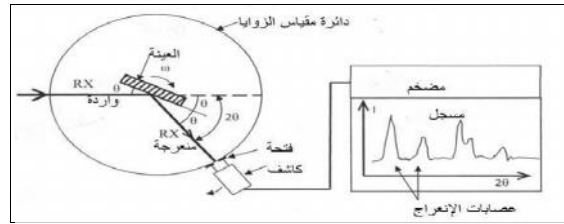
### 1.1.3. II انعراج الأشعة السينية

تستخدم تقنية الأشعة السينية لمعرفة طبيعة التركيب البلوري والأطوار البلورية الرئيسية والاتجاه السائد للأغشية المحضرة عند ظروف معينة ودراسة الترتيب الذري لها [5]. اكتشف العالم رونجن الأشعة السينية سنة 1895 ولقد تطور العمل بهذا المجال بشكل واسع وكبير لمعرفة التركيب الذري، حتى ازدادت طرق استخدام الأشعة السينية في أكثر من مجال. حدد العالم الفيزيائي لوي (Laue) خلال سنة 1962 انطلاقا من شبكية بلورية طول موجة الإشعاعات X. وبالتالي أصبح من الممكن القيام بالحالة العكسية أي تحديد المسافة بين الذرات بواسطة هذه الأشعة.



## 2.1.3 مبدأ انعراج الأشعة السينية The principle of x-ray diffraction

عند توجيه حزمة الليزر أحادية الطول الموجي نحو المادة المدروسة (العينة) متعددة البلورات، جزء من هذه الحزمة ينعكس عن طريق المستويات الذرية للبلورات في اتجاهات معينة و بشدات مختلفة، و هذا تبعاً لتوجيه المستويات وعددها، في الواقع الموجات المنعكسة من نفس عائلة المستويات تتداخل مع بعضها تداخل بناء ثم تقاس بالكاشف [10].



شكل (7.11): رسم تخطيطي يوضح آلية انعراج الأشعة السينية [16].

### ❖ قانون براغ :

لقد استطاع العلم الإنجليزي براغ (W. L. Bragg) في سنة 1913 من إيجاد علاقة رياضية مهمة لتعيين المسافة البينية للمستويات البلورية باستخدام الأشعة السينية والصيغة الرياضية لقانون براغ للحيود هي :

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (1.11)$$

n: مرتبة الحيود

θ: زاوية الحيود

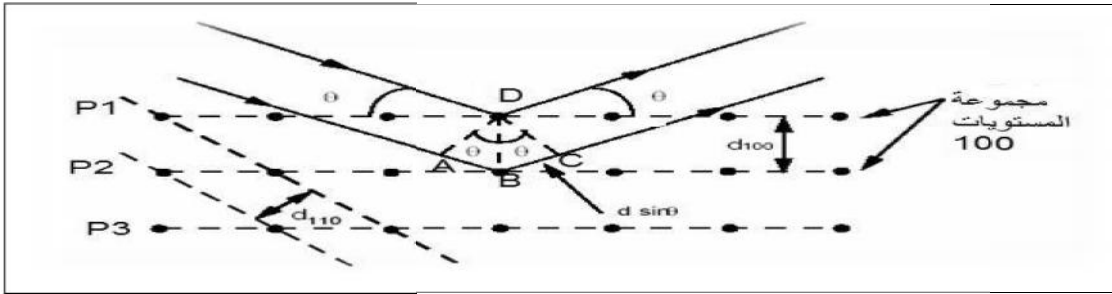
d: المسافة بين مستويين بلوريين متعاقبين (hkl)

الطول الموجي (λ = 1.54056 Å).

وانعكاس براغ يحدث فقط عندما يكون الطول الموجي في المعادلة (1.11) المستخدم للحصول على انعكاس للمستوي له إحداثيات (hkl) اصغر أو مساوي لضعف المسافة البينية بين مستويين بلوريين متعاقبين كما هو موضح في الشكل (8.11)، ولهذا السبب لا يمكن استخدام الضوء المرئي لدراسة البنية البلورية، أي أن شرط براغ للانعكاس هو [17].

$$2d_{hkl}$$

$$(2.II)$$



شكل(8.II):رسم توضيحي لقانون براغ يوضح المسافة بين مستويين متعاقبين [16].

### Structural information

### 3.1.3.II المعلومات البنيوية

إن معرفة العوامل البنيوية الخاصة بأية مادة والتي تعتمد على طيف حيود الأشعة السينية يعد أمراً مهماً في تفسير الكثير من الخصائص الفيزيائية للمادة، ففي حالة التركيب السداسي (Hexagonal) والذي يمثل النمط السائد لتراكيب (ZnO)، فإن (a, b, c) تمثل الأبعاد الشبكية، إذ أن (a=b) وبذلك يمكن حساب ثوابت الشبكة (a<sub>0</sub>) و(c<sub>0</sub>) باستعمال طيف (XRD) باستعمال الصيغة الآتية:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left[ \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (3. II)$$

وكذلك يمكن حساب معدل الحجم الحبيبي G من علاقة شيرر :

$$G = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4. II)$$

: الطول الموجي المستعمل في جهاز الأشعة السينية.

:قيمة (FWHM) المحسوبة بالزاوية نصف قطرية.

### optical characteristics

### 2.3.II الخصائص الضوئية

تسمح الأساليب الضوئية بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة للطبقة الرقيقة. وتمتاز الطرق الضوئية على الأساليب الكهربائية لكونها غير متلفه وحساسة، و لهذا تم اختيار الأساليب التي تعمل على تحليل الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة منها:

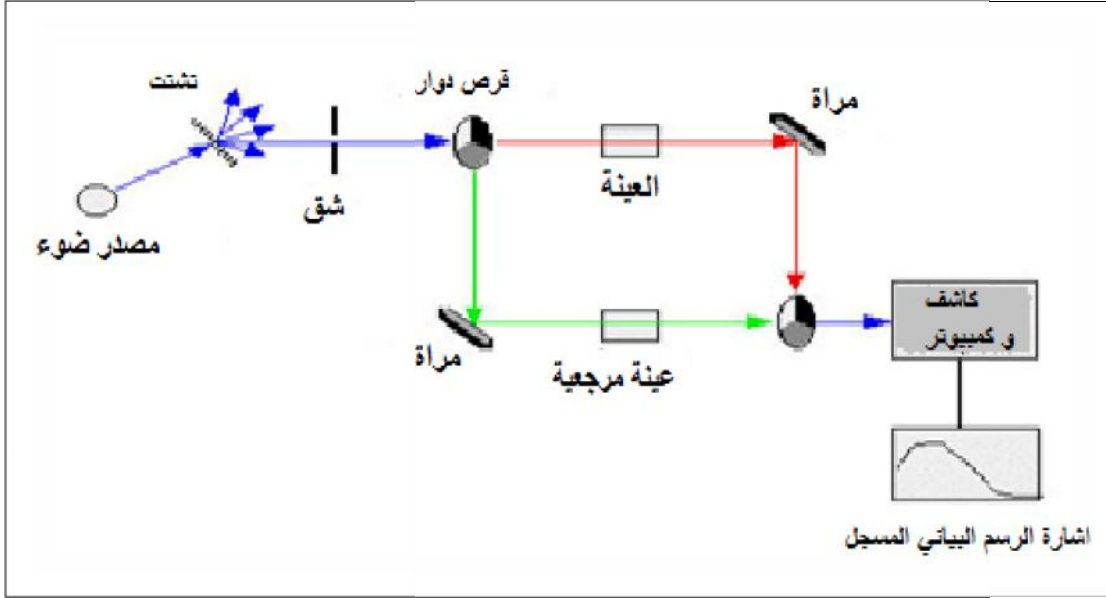
قياسات النفاذية والانعكاسية, بحيث تسمح هذه القياسات الطيفية بتحديد معامل الانكسار, سمك الطبقة الرقيقة, الفاصل الطاقى.

### 1.2.3.ii التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية

#### Spectroscopy visible rays and ultraviolet

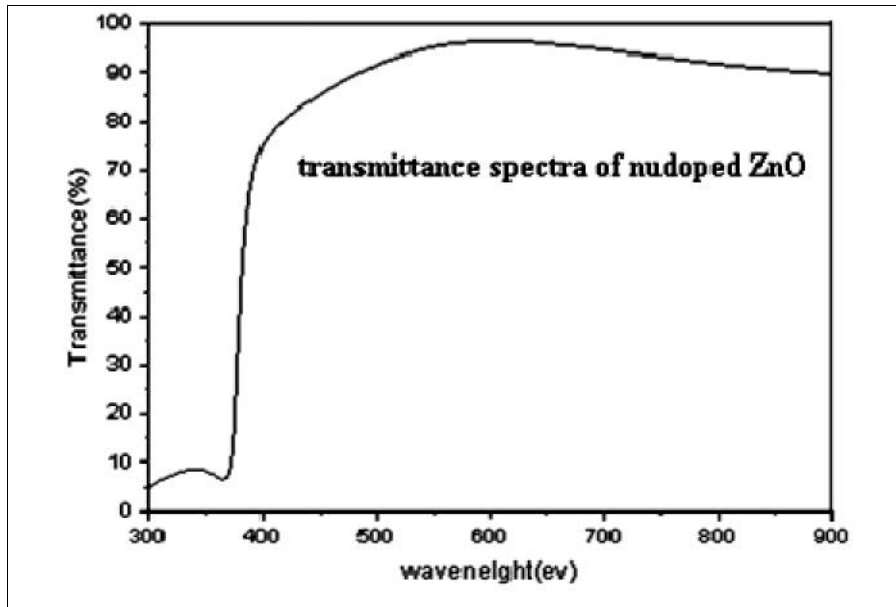
تميز مجالات التحليل الطيفي عموماً حسب نطاق لول الموجات التي تنجز فيها القياسات ومن بين هذه المجالات يمكننا أن نميز: الأشعة فوق البنفسجية المرئية, الأشعة تحت الحمراء و الموجات الدقيقة...إلخ.

وقصد تحقيق دراسة الخصائص البصرية لطبقة رقيقة نستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي, بحيث تعتبر تقنية لتحديد الخصائص الضوئية. ويعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها. جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة, عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها انتقال للإلكترونات من مستوى طاقي أقل إلى مستوى طاقي أعلى, حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في المجال المرئي (350 nm-800 nm) والأشعة فوق البنفسجية بين (200 nm-350 nm) [14].



الشكل(9.II): رسم تخطيطي للتحليل الطيفي في المجال المرئي و الفوق البنفسجي [14] .

حيث يعطى المنحنى الناتج تغيرات طيف النفاذية تبعاً لطول الموجي.



شكل(10.II): طيف النفاذية لأكسيد الزنك غير المطعم . [1.I]

ومن خلال نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية للطبقة الرقيقة تمكنا من رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية حيث يكمن استثمار هذه المنحنيات لحساب سمك الطبقات الرقيقة وكذلك الخصائص الضوئية منها: الفاصل الطاقي ( $E_g$ )، معامل الانكسار.

### 2.2.3.ii تحديد معامل الامتصاص Determine the absorption coefficient

يمكننا طيف النفاذية من تحديد معامل الامتصاص وكذلك معامل الإخماد  $K$  للطبقات الرقيقة و ذلك باستخدام علاقة Bouguer-Lambert-Beer أو ما يسمى بقانون Beer و الذي يعطى كآلاتي [6][14].

$$T = (1 - R)exp(-\alpha \cdot d) \quad (5.II)$$

: معامل الامتصاص

d: سمك الطبقة الرقيقة.

وبموجب عبارة النفاذية المعطاة في العلاقة (5.II) فإن معامل الامتصاص يكون بالعلاقة التالية:

$$= \frac{1}{d} \ln \left( \frac{100}{T(\%)} \right) \quad (6.II)$$

تجدر الإشارة هنا إلى أن العلاقة (5.II) تكافؤ العملية الحسابية التالية  $(1-T)$  والتي تمثل معامل امتصاص الطبقة، بينما في الواقع الضوء الوارد لا يمتص كلياً جزء منه ينعكس والأخر ينفذ. و بالتالي فإن العلاقة (5.II) هي عبارة عن تقريب صالح فقط لطبقات رقيقة جدا [14].

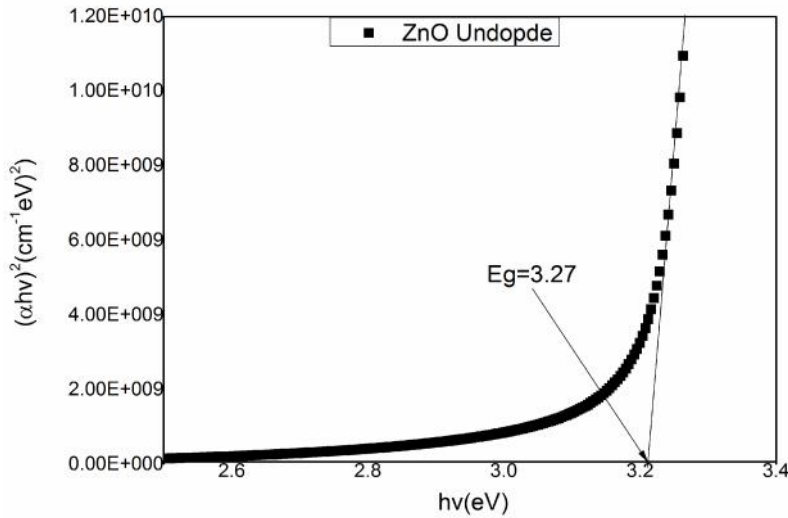
### 3.2.3.ii تحديد الفاصل الطاقي: Determine the energy gap

تعد فجوة الطاقة من الثوابت البصرية المهمة، إذ تزداد قيمة فجوة الطاقة في بعض أشباه الموصلات، في حين تقل في بعضها الآخر إن فجوة الطاقة لشبه الناقل النقي لا تكون خالية تماماً، إذ توجد فيها مستويات موضوعية ناتجة عن العيوب التركيبية [5]، ويمكن حساب فجوة الطاقة من خلال نموذج توك ( $T_{auc}$ ).

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (7.II)$$

B: ثابت،  $E_g$ [eV]: الفاصل الطاقي، h [eV] طاقة الفوتون [14]

حيث يتم رسم العلاقة بين  $(\alpha h\nu)^2$  و  $(h\nu)$  بواسطة مد خط مستقيم يكون امتداده قاطعا لمحور طاقة الفوتون  $(h\nu)$  اذ يتم تحديد قيمة فجوة الطاقة من نقطة التقاطع التي يكون عندها  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  [5].



شكل (11.II) يوضح طيف فجوة الطاقة لأوكسيد الزنك النقي [1.I].

### Determine Urbach Energy

### 4.2.3.II تحديد طاقة أورباخ

تعد طاقة Urbach من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية لطبقة الرقيقة وبموجب قانونه فإن العلاقة التي تربط بين طاقة Urbach ومعامل الامتصاص يعبر عليها بالعلاقة التالية:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (8.II)$$

كما يمكن أيضا التعبير عن طاقة Urbach وفقا لمعامل الامتصاص بالعلاقة (9.II) [14]:

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (9.II)$$

ويمكن إيجاد طاقة أوريخ بأخذ مقلوب الميل ضمن مدى الطاقة الأقل من حافة الامتصاص

$$E_u = \left[ \frac{\ln \alpha}{hv} \right]^{-1} \quad (10.II)$$

## Infrared Radiation

## 3.3.II الأشعة تحت الحمراء

تعد الموجات تحت الحمراء موجات كهرومغناطيسية حرارية تتولد من الأجسام والجزيئات الساخنة وإن طاقة الموجات تحت الحمراء عند تصاصها من قبل الأجسام تظهر على شكل حرارة لان هذه الطاقة تهيج ذرات المادة حيث تعمل على زيادة الحركة الاهتزازية ومن ثم الى ارتفاع درجة الحرارة، وتأتي الأشعة تحت الحمراء بعد الأشعة المرئية وقبل منطقة الموجات الدقيقة ( Microwave) والتي يمكنها التأثير على مستويات الطاقة الاهتزازية و الدورانية للجزيئات معا، وتنقسم الى ثلاث مناطق رئيسية:

- 1- الأشعة تحت الحمراء القريبة ( Near-IR ) وتتراوح بين  $(4000 - 12000 \text{ cm}^{-1})$ .
- 2- الأشعة تحت الحمراء الوسطى ( Mid-IR ) وتتراوح بين  $(200 - 4000 \text{ cm}^{-1})$ .
- 3- الأشعة تحت الحمراء البعيدة ( Far-IR ) وتتراوح بين  $(10 - 200 \text{ cm}^{-1})$ .

إن هذه التقنية تعد وسيلة جيدة لدراسة تغيرات الطاقة الدورانية والطاقة الاهتزازية والطاقة الدورانية-الاهتزازية، فمن المعروف أن الامتصاص و الانبعاث الناتج عن الحركات الدورانية والاهتزازية للجزيئات يكون في منطقة الأشعة تحت الحمراء الصغيرة التي تمتلك عزما كهربائيا حيث يمكنها أن تبعث أو تمتص الضوء ذا التردد الذي يقل عن  $(250 \text{ cm}^{-1})$  بسبب حركاتها الدورانية إلا أن الجزيئات التي تمتص كما واحد من الطاقة الاهتزازية تظهر حزما في المنطقة  $(200 - 3500 \text{ cm}^{-1})$  إن استعمال تحليلات فوريه للأشعة تحت الحمراء (Fourier Transforme Infrared (FTIR) لم يقتصر على دراسة أطيف الجزيئات العضوية بل اشتملت على دراسة حزم امتصاص أشباه النواقل [17].

إن احدي المعادلات الأساسية التي توصف اهتزاز الجزيئات بدلالة العدد الموجي تعطى بعلاقة هوك [17]:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (11.II)$$

: تردد الاهتزازات

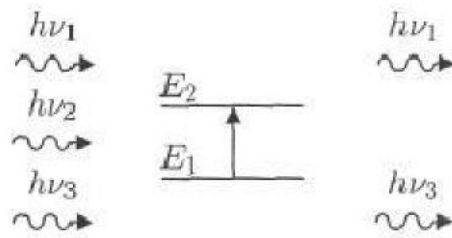
K: ثابت قوة الربط

$\mu$ : الكتلة المختزلة.

### 1.3.3 II مبدأ عمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء

#### The working principle of infrared spectroscopy

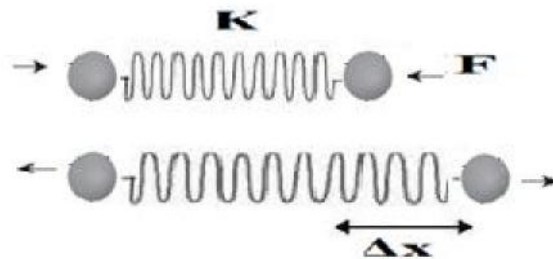
يعتمد مطياف الأشعة تحت الحمراء على طاقة الإهتزاز للجزيئات والتي تتمثل في طاقة الجهد والطاقة الحركية التي تمتلكها الجزيئات بسبب حركتها الاهتزازية حيث أن هذه الطاقة تكون مكتمة، عندما يحدث تغير في ثنائية الاستقطاب للمركب يحدث امتصاص للأشعة تحت الحمراء بحيث يجب أن تكون طاقة الفوتونات مساوية لطاقة الجزيء التي تمكنه من الانتقال من حالة طاقة منخفضة إلى حالة طاقة مثارة وتحول هذه الطاقة إلى طاقة اهتزاز.



شكل (12.II): امتصاص الأشعة تحت الحمراء [16]

إن اهتزاز الجزيئية يكون تحت تأثير الروابط من ناحية التمدد والتقلص والذي يشبه إلى حد سلوك النابض كما هو مبين في

الشكل (13.II) [20].



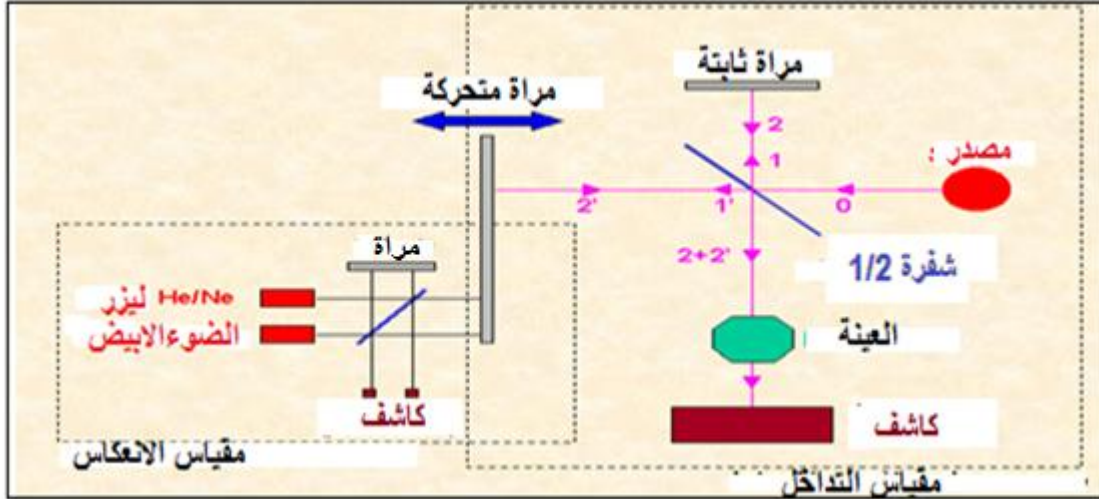
شكل (13.II): إزاحة التوازن بين كتلتين مرتبطتين بنابض [20].



## Infrared spectroscopy

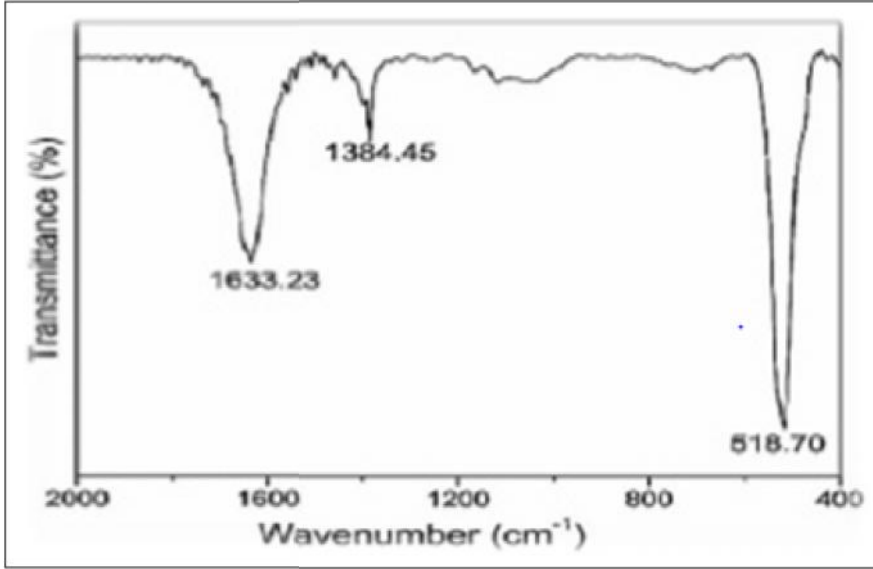
### 2.3.3 II. مطياف الأشعة تحت الحمراء:

نستخدم مطياف بتحويل فوري للحصول على طيف خاص بالعينة المدروسة، حيث يعمل على إرسال حزمة من الأشعة تحت الحمراء على العينة المدروسة لتسقط فيما بعد هذه الأشعة على الكاشف، ليحوّله بدوره إلى إشارة كهربائية، وبواسطة عملية تحويل رياضية تسمى تحويل فوريه، للأشارة المتقطعة، نتحصل على طيف انعراج يمثل العدد الموجي بدلالة الامتصاص.



شكل (II.14): رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء [21].

ومنه للقيام بعملية التحليل الكيفي للمادة المدروسة يكفي تحديد التناسب بين أطوال الموجات الفعالة (الامتصاص) مع المجموعات الكيميائية الحاضرة في المادة، حيث وضعت جداول خاصة لتحديد الماهية الكيميائية للمادة المدروسة [20]، حيث يعطي المنحنى الناتج النفاذية بدلالة العدد الموجي كما هو موضح في الشكل (II.15).



الشكل (15.II): طيف الـ (FTIR) لغشاء ZnO النقي المرسب على السيلسيوم [18].

## 4.II الملخص:

## Abstract

من خلال هذا الفصل تعرفنا على طرق ترسيب الطبقات الرقيقة وكذلك آليات نموها، حيث أن استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عوامل عدة من أهمها نوع المادة المستخدمة ومجال استخدام الأغشية المحضرة بحيث لكل منها إيجابيات وسلبيات وتعرفنا أيضا على طرق التحليل الطيفي.

:

- [1] G. Hass and R. E. Thun, "Physics of thin Films", Academic Press, New York, (1966).
- [2] K. L. Chopra, I. Kaur, "Thin Film Device Applications", Plenum press, New York, (1983).
- [3] J. Ebothé, A. El Hichou, P. Vautrot, M. Addou, "Flow Rate and Interface Roughness Of Zinc Oxide Thin Films Deposition By Spray Pyrolysis Technique", Journal of Applied Physics, **93**, (2003) 632-637.
- [4] I. Giouroudi, J. Kosel, C. Scheffer, "Recent Developments and Patents on Thin Film Technology", Recent Patents on Materials Science, **1**,(2008) 200-208.
- [5] ردينة صديق عبد الستار الدليمي "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (Ni: ZnO) بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة بكالوريوس علوم الفيزياء بكلية العلوم-جامعة ديالي.
- [6] S. H. Jeong, J. W. Lee, S. B. Lee, J. H. Boo, "Deposition of aluminum doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties", Thin solid films, 435,(2003) 78-82.
- [7] K. L. Chopra. S. Major and D. K. pandya "Transparent Conductors-Astatus Review ", Thin solid film. Vol. (102), pp. (1-46), (1983).
- [8] D. S. Albin, S. H. Risbud, "Nucleation and growth characteristics of spray pyrolyzed CdS thin films", Thin Solid Films, 147, (1987) 203-212.
- [9] H. J. MATHIEU, E. BERGMANM, " *Traité des matériaux 4 Analyse et Technologies des surfaces* ", Presses polytechniques et universitaires romandes. Lausanne 1ère édition(2003).
- [10] "دراسة الخصائص الضوئية والكهربائية والبنية لشرائح أكسيد القصدير SnO<sub>2</sub> Sb موضع بطريقة الامواج فوق الصوتية. فرع فيزياء، جامعة الوادي"
- [11] A.M. Van Mol "Chemical Vapor Deposition of Tin Oxide Ph.D.Dissertation of Technische Universiteit Eindhoven,(2003).
- [12] W. Hamd, Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO<sub>2</sub>, thèse de doctorat, Université de limoges, 2009.
- [13] J. Garnier, Elaboration de Couches Minces d'Oxydes Transparents et Conducteurs par Spray CVD Assisté par Radiation Infrarouge pour Applications Photovoltaïques, thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2009.
- [14] حريز بلقاسم مذ "دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الامواج فوق الصوتية" مذكرة ماستر، فرع فيزياء، جامعة الوادي

- [15] O. Darafad, Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de Sulfure de Zinc Préparées par Spray Ultrasonique, thèse de magister, université de Constantine, 2010
- [16] سميحة بوضياف "دراسة التركيب الجزيئي لرمال كئبان منطقة ورقلة باستخدام مطيافية الامتصاص ما تحت الأحمر و حيود الأشعة السينية" فرع الفيزياء – .
- [17] رحيم احمد علي "تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية (Cd-CrO) الرقيقة – كلية العلوم – ديالي، رسالة ماجستير
- [18] زياد طارق خضير المجمعى " تصميم وتصنيع التراكيب النانوية المنماة بتقنية APCVD الفيزيائية وظروف الترسيب للمركب (ZnO: Fe) كلية التربية ابن الهيثم – .
- [19] R. JURGEN, MEYER-ARENDET, Introduction to Classical and Modern Optics, Fourth edition, Published by Prentice-Hall Inc, 1995
- [20] كريمة خشانة "مقارنة بين عينة رمل تنمو فيها وردة من الرمال ولا تنمو فيها وردة الرمال". فرع الفيزياء، جامعة
- [21] J. B. Chevrier, Thèse de doctorat, Univ.Paris (1993)

## الفصل الثالث

تحضير الطبقات وتحديد خصائصها

III. المقدمة

Introduction

سنهتم في هذا الفصل بدراسة أغشية أكسيد الزنك المطعمة باللانثانوم (La) حيث سنتطرق لمختلف طرق العمل المتبعة وكذلك الأجهزة المستعملة، و سنتطرق أيضا الى مجموعة القياسات التي تم إجراؤها على الأغشية المدروسة ، وذلك لمعرفة الخصائص البنيوية والضوئية للأغشية المحضرة.

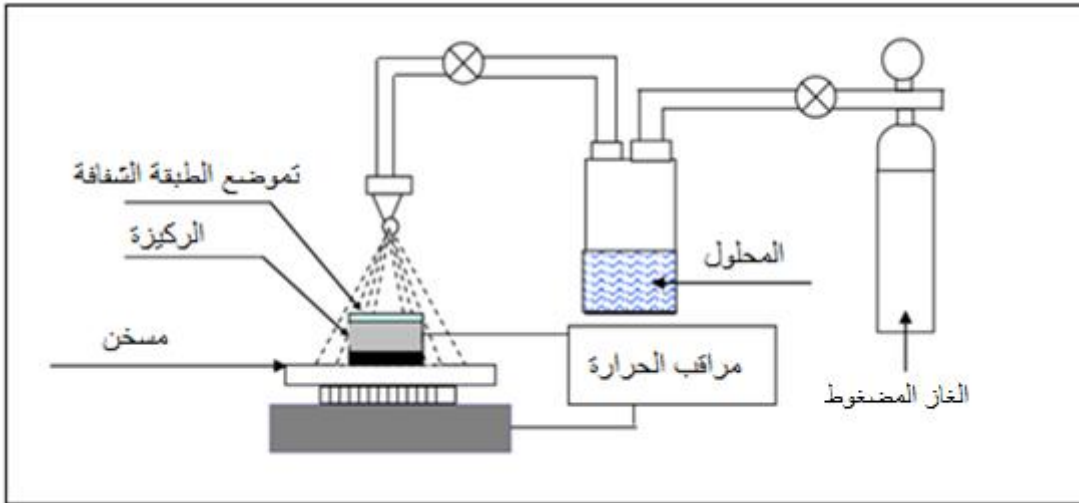
III. 1. منظومة الرش الكيميائي الحراري

Spray pyrolysis deposition system

Experience

III.1.1 التجربة

قمنا بالتجربة في مخبر (VTRS) بجامعة الوادي لتحضير أغشية رقيقة من ZnO النقي والمطعم باللانثانوم .



شكل (III.1): رسم تخطيطي لمنظومة الرش الكيميائي الحراري [3].

III.1.1 الشروط التجريبية لتحضير طبقة رقيقة من ZnO:La

Experimental conditions in ZnO:La thin films

تعتمد نوعية وجودة الطبقات الرقيقة المشكلة من أكسيد الزنك على الظروف التجريبية الملائمة بالإضافة إلى مجموعة من الشروط لتحضير مثل هذه الطبقات, وتمثل هذه الشروط التجريبية في:

- تثبت درجة حرارة الركيزة في حدود  $375^{\circ}\text{C}$ ؛

- في المحلول المستخدم يكون مصدر  $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2, 2\text{H}_2\text{O})$
- تثبت مدة الترسيب بزمن 4 دقائق في دراستنا هذه.
- حجم المحلول الابتدائي 20 ml.
- تركيز المحلول يكون 0.5M.
- محلول التطعيم  $(\text{LaCl}_3, 7\text{H}_2\text{O})$ .

### Create rules

### III 1.1.1 تهيئة قواعد الترسيب:

لقد استخدمت قواعد من الزجاج، تم تنظيف القواعد الزجاجية للتخلص من الشوائب و المواد العالقة لان وجود هذه الشوائب يؤثر في خواص الطبقات المحضرة، لتكون جاهزة للاستعمال قبل البدء بعملية الترسيب بحيث تغسل القواعد جيدا بالماء المقطر للتخلص من العوالق الناتجة عن العوامل الجوية، ثم تجفف .

### III 2.1.1 تحضير محاليل الطبقات الرقيقة

#### Preparation of Thin Films solutions

لتحضير المحلول المستخدم في تحضير أغشية  $(\text{ZnO})$  تم استخدام مادة أسيتات الزنك صيغته الكيميائية  $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  ذو وزن جزيئي  $(219.49 \text{ g/mol})$ .

حضر المحلول في درجة حرارة الغرفة وبتركيز  $(0.5 \text{ M})$  مع إذابة  $(m = 2.1949 \text{ g})$  من مادة أسيتات الزنك في مزيج مكون من الميثانول والماء المقطر وثلاثي الكلوريد قدره  $(20 \text{ ml})$ ، وللحصول على الوزن المطلوب إذابته نستعمل العلاقة التالية:

$$m = MCV \quad (1. \text{ III})$$

M: تمثل الكتلة المولية لـ  $\text{ZnO}$ .

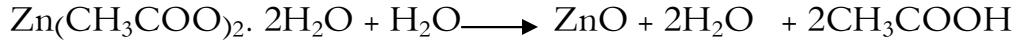
C: التركيز المولي و يقدر بـ  $0.5 \text{ mol/l}$

V: حجم المحلول و يقدر بـ  $20 \text{ ml}$ .

ولضمان الذوبان يستخدم خلاط مغناطيسي ثم يترك المحلول لفترة زمنية مناسبة للتأكد من عدم وجود أي رواسب و التأكد

من ذوبان المادة بالماء المقطر بشكل تام و بعد إكمال عملية الإذابة يتم الحصول على محلول  $(\text{ZnO})$  العديم اللون، ثم يرش

المحلول على القواعد الزجاجية الساخنة وبفعل عملية التحلل الكيميائي الحراري نحصل على غشاء (ZnO) وفق المعادلة الكيميائية التالية :



ولتحضير أغشية ( ZnO- La ) تم إذابة كميات من مركب (LaCl<sub>3</sub>, 7H<sub>2</sub>O) بنسب تركيز مختلفة هي :

( 5 , 3 , 2 , 1 , 0wt%) في المحلول المحضر سابقا وتعطى هذه الكميات المضافة تبعا لتغير التراكيز المعطاة في الجدول(1.III) حسب الصيغة الآتية:

$$\frac{m_{La}}{m_{Zn}} = wt\% \quad (2.III)$$

جدول (1.III) : يوضح كميات المادة المحضرة حسب نسب التطعيم.

Dopant wt.%	0	1	2	3	5
The dopant mass (g) in the precursor	0	0.017512	0.035025	0.052538	0.087564
Substrate Temperature (° C)	375	375	375	375	375

## Thin Films Deposition

### 3.1.1.III ترسيب الطبقات الرقيقة:

توضع القواعد الزجاجية على المسخن الكهربائي حتى تصل الى درجة الحرارة المطلوبة ويرش المحلول لمدة (4 دقائق) ، تنظم كمية المحلول المتدفق للحصول على أفضل تجانس للغشاء، وبعد انتهاء عملية الرش يغلق سخان الكهربائي وتترك القواعد الزجاجية فوقه حتى تصل الى درجة حرارة الغرفة للسماح للأغشية المحضرة إكمال عملية الأكسدة و النمو البلوري وعدم تكسر القواعد الزجاجية بسبب اختلاف درجات الحرارة .

## Used appliances

### 2.III الأجهزة المستعملة:

## X-ray diffraction device

### 1.2.III جهاز انعراج الأشعة السينية

لأجل تشخيص طبيعة ونوع الأغشية المطعمة وغير المطعمة ثم استعمال جهاز حيود الأشعة السينية ، هذا الجهاز له القدرة على التعرف على تركيب المواد البلورية وإعطاء معلومات ضمن جدول محدد يبين بدقة عالية زاوية الحيود والمسافة بين المستويات



البلورية، وأقصى عرض لمنتصف القمة (FWHM) مع الشدات النسبية لكل ذروة، وكذلك هناك برنامج ملحق معه هو (PCPDFWIN) هذا البرنامج في غاية الأهمية كونه يزودنا ببطاقة (JCPS card) القياسية والتي تشبه من حيث المبدأ بطاقة (ASTM) ولكنها أحدث وأدق وتحتوي على عدد أوفر من المعلومات التي نحتاجها في عمليات التحليل، ومن خلال هذه المعلومات المهمة أمكن إجراء الكثير من الحسابات الفيزيائية في دراستنا الحالية ، يبين الشكل (2.III) جهاز الانعراج المستعمل.



شكل(2.III) يوضح جهاز انعراج الأشعة السينية

### III. 2.2 جهاز الأشعة فوق بنفسجية في المجال المرئي UV-Visible

اشتملت القياسات البصرية على قياس النفاذية ( Transmittance ) ، المدى الأطوال الموجية (300-900nm) وذلك باستعمال (UV-Visible1800 Spectrophotometer) في الحزمتين المجهز من شركة (Shimadzu) اليابانية والموجود في جامعة الوادي مخبر VTRS كما هو موضح في الشكل(3.III)، إذ تم وضع قاعدة زجاجية نظيفة في شبك المرجع من الزجاج المستعمل في تحضير الأغشية نفسها .وبعد ذلك وضعت القاعدة المرسب عليها الغشاء في شبك المصدر وثبتت لقاعدتان تثبيتا جيدا في مكانها ومن ثم نصفر الجهاز قبل البدء بقراءة النفاذية، وفي دراستنا الحالية تم اختيار سمك ثابت لجميع الأغشية المطعمة وغير المطعمة وكانت قيمته ( $500 \times 10^{-7}$  nm ) وضمن درجة حرارة الغرفة.



شكل(III.3): جهاز الأشعة فوق بنفسجية في المجال المرئي الموجود في مخبر (VTRS)

III. 3.2 جهاز الأشعة تحت الحمراء (FTIR): تم تحديد أطراف امتصاص أغشية أكسيد الزنك المطعمة والغير المطعمة باستعمال جهاز من نوع (IR Affinity-1) والموجود في جامعة الوادي مخبر VTRS كما هو موضح في الشكل (III. 4). وهذه الفحوصات أجريت ضمن درجة حرارة الغرفة .



شكل(III.4): جهاز الأشعة تحت الحمراء الموجود في مخبر (VTRS).

### III.3 تحديد خصائص الطبقات المحضرة

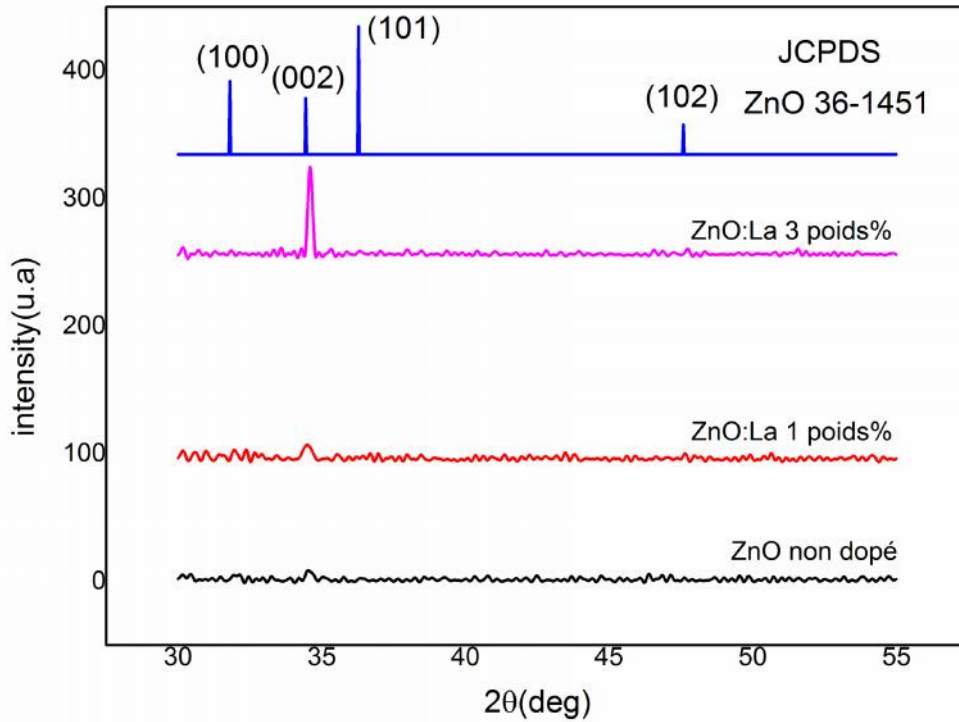
#### Determine the properties of thin films

#### X-Ray Diffraction

#### III.3.1 حيود الأشعة السينية

أظهرت نتائج قياسات حيود الأشعة السينية (DRX) لغشاء أكسيد الزنك (ZnO) المطعم والغير مطعم باللانثانوم (La)

المحضر بدرجة حرارة (375 °C) والموضحة بالشكل (5.III) أن الغشاء ينمو في اتجاه بلوري واحد .بحيث يمتلك تركيب من النوع السداسي المترص (Hexagonal wurtzite) وهذا يتفق مع نتائج الدراسات [16, 3-1] ، إذ بين مخطط الأشعة السينية (DRX) لأغشية (ZnO-La) ظهور عدة قمم (Peaks) التي تظهر بشكل حاد عند تسليط حزم من هذه الأشعة بزوايا مختلفة على الغشاء بحيث يتاح لها بأن تتداخل تداخلا بناءا عند توفر شرط براغ. إذ نلاحظ ظهور المستويات (102) ، (101) ، (002) و(100) وان الاتجاه التفضيلي للنمو هو(002) وهذا يتفق مع بطاقة (JCPDS)، ويتفق أيضا مع نتائج البحوث المنشورة سابقا [4.16].



شكل (5.III): حيود الأشعة السينية لغشاء (ZnO) المطعم ب (La).

## Structural information

### III 1.1.3 المعلومات البنيوية:

وقد تم حساب :

1- المسافة بين المستويات البلورية ( $d_{hkl}$ ) : تم حساب المسافة البينية بين المستويات البلورية باستخدام قانون براغ

من العلاقة (1.II) ووجد أن قيم (d) تتفق مع بطاقة (JCPDS) لأوكسيد الزنك

2- الثوابت الشبكية (c) و (a): تم حسابهما بحسب العلاقة (3. II) فقد وجد أن قيم ثابتي الشبكة مقارنة لقيم (c) و (a) النظرية الموجودة في البطاقة ( JCPDS No. 36-1451 ) (  $a_0 = 0.3249\text{nm}$  et  $c_0 = 0.5206\text{nm}$  ) .  
و وجد انه يتغير بشكل قليل بعد الاشابة وهذا يؤكد أن التطعيم أثر في التركيب البلوري. وهذا ما يتفق مع النتائج المنشورة [16]. حيث أن زيادة في قيمة c تدل على استبدال شوارد الزنك  $Zn^{+2}$  بشوارد اللانثانوم  $La^{+3}$  اي يؤدي ذلك الى استطالة البلورة وبالتالي تؤثر على التركيب البلوري لان نصف قطر ذرة اللانثانوم ( $r_{La^{+3}} = 1.15\text{Å}$ ) اكبر من نصف قطر ذرة الزنك ( $r_{Zn^{+2}} = 0.74\text{Å}$ ) ، وهذا ما يتفق مع الدراسات المنشورة سابقا [21].

3- معدل الحجم الحبيبي (G): تم حسابه باستخدام علاقة شيرر (Scherrer formula) (4.II) للاتجاه التفضيلي (002) كما هو مبين في الجدول (2. III) ، حيث نلاحظ أن قيمة الحجم الحبيبي لأوكسيد الزنك النقي هي 18.6464 nm، ثم انخفضت عند النسبة 1% للقيمة 17.2291nm، ثم ارتفعت عند النسبة 3% للقيمة 37.41 nm حيث يلعب الحجم الحبيبي للمواد المتبلورة دورا مهما في تحديد خصائص المادة .

جدول (2. III): يوضح قيم الثوابت الشبكية للعينات النقية و المطعمة

La/Zn(poids.%)	hkl	$d_{hkl}$ (Å)	2 (deg)	G(nm)	c (nm)	a=b(nm)
0	(002)	2.5935	34.5734	18.6464	0.5187	0.3233
1	(002)	2.5988	34.5002	17.2291	0.5197	0.3233
3	(002)	2.59204	34.59406	37.413	0.5184	0.3242

## Optical Properties

## 2.3.III. الخصائص البصرية

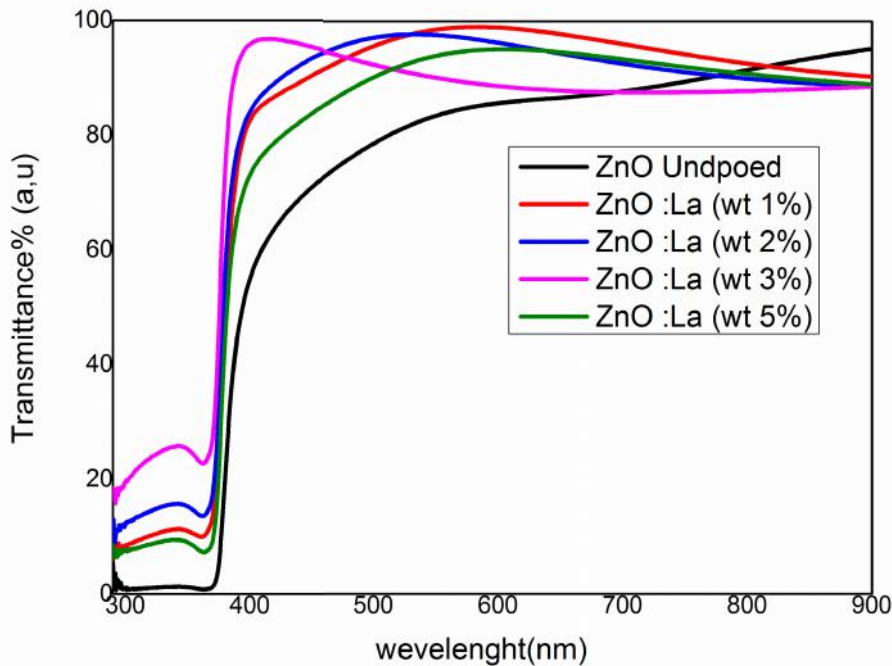
تضمنت الخصائص البصرية دراسة تأثير تغير نسبة تركيز اللانثانوم في (ZnO-La) بالنسب المئوية (wt%=0, 1, 2, 5, 3) على الخصائص البصرية لأغشية (ZnO) ، إذ تضمنت الخصائص البصرية دراسة طيف النفاذية للأغشية المحضرة وحساب فجوة الطاقة البصرية بالإضافة الى دراسة طيف الامتصاص لحزمة (FTIR) نتيجة تأثير التطعيم.

## Transmittance

## III 1.2.3. النفاذية :

تم حساب طيف النفاذية من رسم تغير طيف النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية (ZnO) المطعمة والغير مطعمة باللانثانوم ضمن مدى الأطوال الموجية (300-900nm) لجميع الطبقات المحضرة وبسمك ( $500 \times 10^{-7}\text{nm}$ ) كما

هو موضح في الشكل (6.III). وقد أوضحت هذه النتائج أن النفاذية تكون اقل ما يمكن في المنطقة فوق بنفسجية (المنطقة الزرقاء) عند القيمة (380-300 nm) والتي تدل على المسامية(فجوات) بحيث نلاحظ انه كلما زاد التطعيم زادت المسامية ، حيث تزداد النفاذية بشكل حاد عند القيمة (400- 380 nm) وتسمى هذه المنطقة بحافة الامتصاص الأساسية ، كما نلاحظ أن منحنى طيف النفاذية قد أزيح (إزاحة زرقاء) باتجاه الأطوال الموجية القصيرة (طاقة أكبر) مع زيادة نسبة التطعيم بسبب الامتصاص الكبير لفوتونات الأشعة الساقطة من قبل الكترولونات عصابة التكافؤ مما يسبب انتقال الكترولونات الى أسفل عصابة النقل وهذا بدوره يدل أن المادة هي شبه ناقل ذات فجوة طاقة واسعة وان الطاقات في المنطقة العالية النفاذ لا تعاني امتصاصا كبيرا، وكما نلاحظ أيضا وجود انحراف (إزاحة حمراء) قليل في حافة الامتصاص نحو الأطوال الموجية الطويلة (طاقة اقل) وزيادة في قيمة النفاذية بشكل كبير في المنطقة المرئية والمنطقة تحت الحمراء القريبة الى أن تثبت تقريبا عند (900 nm). إذ بينت هذه النتائج أن أغشية أكسيد الزنك المطعمة باللانانوم تمتلك معدل نفاذية يقدر بحوالي (85%). ونلاحظ أيضا أن طيف النفاذية للعينات المدروسة يظهر سلوكا بصريا متشابها كما هو في مجموعة الأكاسيد الموصلية الشفافة (TCO) مما يدل على أن الأغشية تصلح لتطبيقات الخلايا الشمسية لان المنطقة الطيفية الفعالة في الخلايا الشمسية تقع في المنطقة المرئية [ 6 ، 7 ].



شكل(6.III):طيف النفاذية لأغشية ZnO المطعمة La.

وبزيادة التطعيم عند النسبة 5% نلاحظ انخفاض في النفاذية وهذا بسبب زيادة في السمك وهذا ما يتناسب مع قانون بير

$$T = (1 - R)e^{-\alpha d}$$

لامبيرت أن النفاذية تتناسب عكسيا مع السمك كما هو مبين في العلاقة:

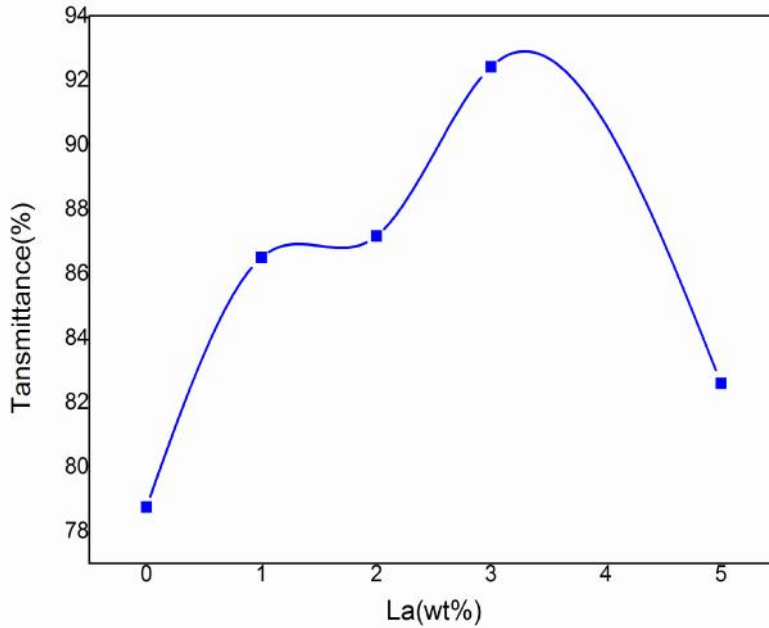
وكذلك يرجع الانخفاض في النفاذية وانزياح في منطقة الامتصاص الأساسي في حالة التطعيم العالي نتيجة لتغير تركيز الالكترونات المهم مقارنة بالتراكيز الأقل.

والجدول التالي يوضح قيم المتوسطة للنفاذية بدلالة تركيز التطعيم.

جدول(3.III): قيم النفاذية لأغشية ZnO المطعم La.

Dopant(wt%)	Transmittance (%)
0	78.75
1	86.49
2	87.16
3	92.41
5	82.59

المنحنى التالي يوضح تغير النفاذية بدلالة تركيز التطعيم .

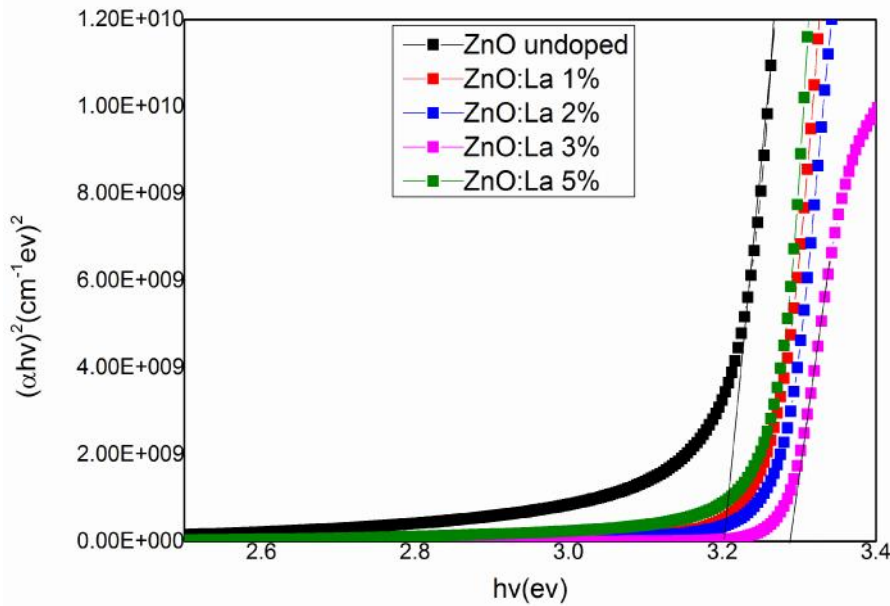


(7.III): يوضح تغير النفاذية تركيز التطعيم

Optical Band Gap

III 2.2.3 فجوة الطاقة البصرية

إن اقل طاقة لازمة لنقل الالكترون من قمة عصابة التكافؤ الى أسفل عصابة النقل يعرف بفجوة الطاقة البصرية ، و تم حساب قيمة فجوة الطاقة البصرية للانتقالات الالكترونية المباشرة المسموحة لأغشية ( ZnO-La ) بالنسب المئوية ( wt% ) ( 0 , 1 , 2 , 3 , 5 ) باستخدام العلاقة (7.II) ، وذلك من خلال رسم العلاقة بين  $(h\nu)^2$  وطاقة الفوتون الساقطة  $(h\nu)$  و برسم مماس للجزء المستقيم للمنحنى ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة  $(h\nu)^2 = 0$  ، إذ تمثل نقطة التقاطع هذه قيمة فجوة الطاقة البصرية للانتقالات المباشرة المسموحة ، وكما هو موضح في الشكل (8.III).



شكل (8.III) : منحنيات فجوة الطاقة لأغشية ZnO المطعمة ب La.

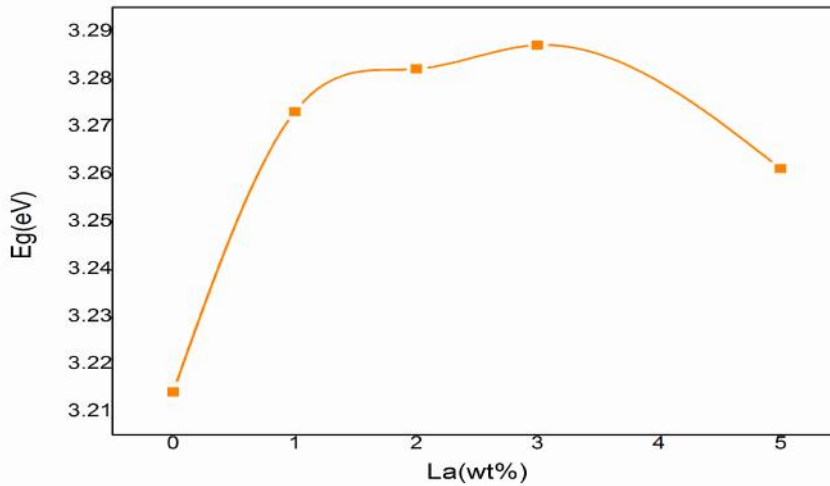
إذ نلاحظ أن قيمة فجوة الطاقة تزداد بزيادة نسبة التطعيم اللانثانوم وتتراوح قيمتها (3.28-3.214eV) وهذا يعني أن التطعيم أدى الى إزاحة حافة الامتصاص الأساسية نحو الطاقة العالية وهذه الزيادة يمكن أن تفسر بوصفها نتيجة ما يسمى بإزاحة بروشتاين-موس (Burstien-Moss) [8، 9]. حيث ينشأ مستوي ماخات نتيجة التطعيم ويكون قريب من عصابة النقل فتكفي درجة الحرارة العادية لرفع الالكترونات لعصابة النقل فيمتلئ أسفل عصابة النقل فيبدو وكأن فجوة الطاقة تزداد.

ومع زيادة نسبة التطعيم عند (  $Wt\% = 5$  ) نلاحظ أن قيمة فجوة الطاقة تقل وهذا يعني أن التطعيم أدى الى إزاحة حافة الامتصاص نحو الطاقات الأقل وهذا النقصان يمكن تفسيره بفعل Roth الذي يظهر عند التراكيز العالية حيث يدخل مستوي فيرمي داخل عصابة النقل ويلتحم سوي المانحات مع عصابة النقل فتضيق فجوة الطاقة [4]. بين الجدول (4.III) قيم فجوة الطاقة البصرية ( $E_g$ ) للأغشية المحضرة .

جدول(4.III): يوضح قيم فجوة الطاقة لأغشية ZnO المطعمة La

Dopant (wt%)	$E_g$ (eV)
0	3.214
1	3.273
2	3.282
3	3.287
5	3.261

والمنحنى التالي يوضح قيم فجوة الطاقة بدلالة تركيز التطعيم.



شكل(9.III): منحنى تغير قيم فجوة الطاقة بدلالة تركيز التطعيم

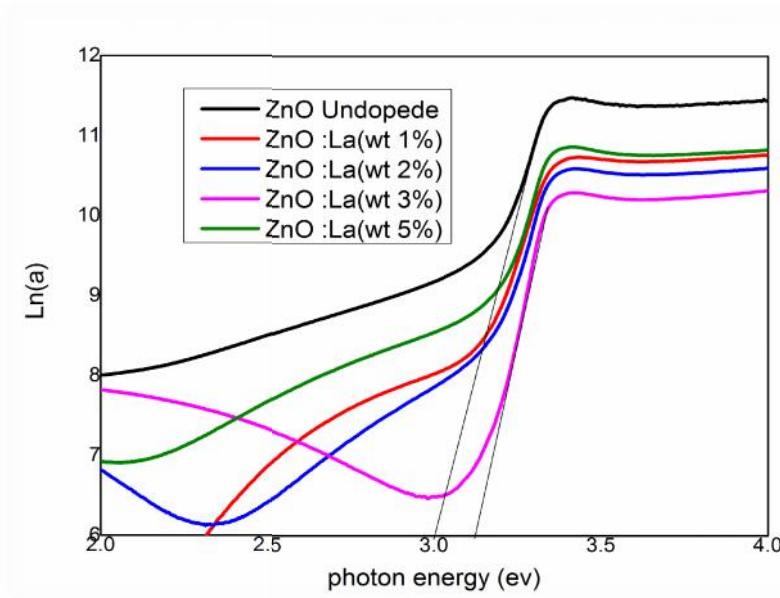
### Urbach Tails Energy

### III 3.2.3 طاقة ذبول أورباخ

تم حساب عرض الحالات الموضعية المسموحة داخل فجوة الطاقة البصرية أو ما يسمى بطاقة ذبول أورباخ من المعادلة (10.II)، إذ تم حساب طاقة أورباخ لأغشية (ZnO-La) بالنسب المتووية (  $Wt\% = 0, 1, 2, 3, 5$  ) بأخذ مقلوب ميل الخط



المستقيم للعلاقة البيانية الخطية المرسومة بين ( h ) و ( ln ) كما هو مبين في الشكل (10.III)، إذ نخذ أن قيمة طاقة أورباخ تقل بزيادة نسبة (La) في الغشاء لأن عدد مستويات الطاقة في فجوة الطاقة البصرية تقل و لذلك تقل طاقة أورباخ، وهذا يعني أن السلوك البصري لقيمة طاقة أورباخ يكون معاكسا للسلوك البصري لقيمة طاقة الفجوة البصرية [10]، وبين الجدول (5.III) قيم طاقة أورباخ للأغشية المحضرة.



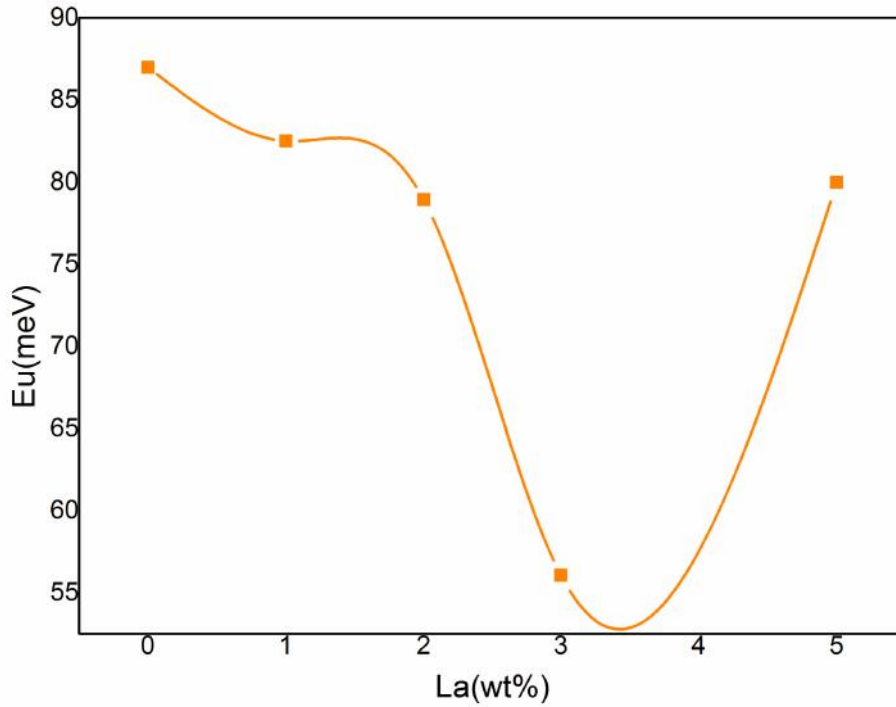
شكل (10.III): يوضح منحني طاقة أورباخ

الجدول التالي يوضح قيم طاقة أورباخ

جدول (5.III): قيم طاقة أورباخ لأغشية ZnO المطعمة La

Dopant(wt%)	$E_U$ (meV)
0	86.98
1	82.50
2	78.91
3	56.05
5	79.97

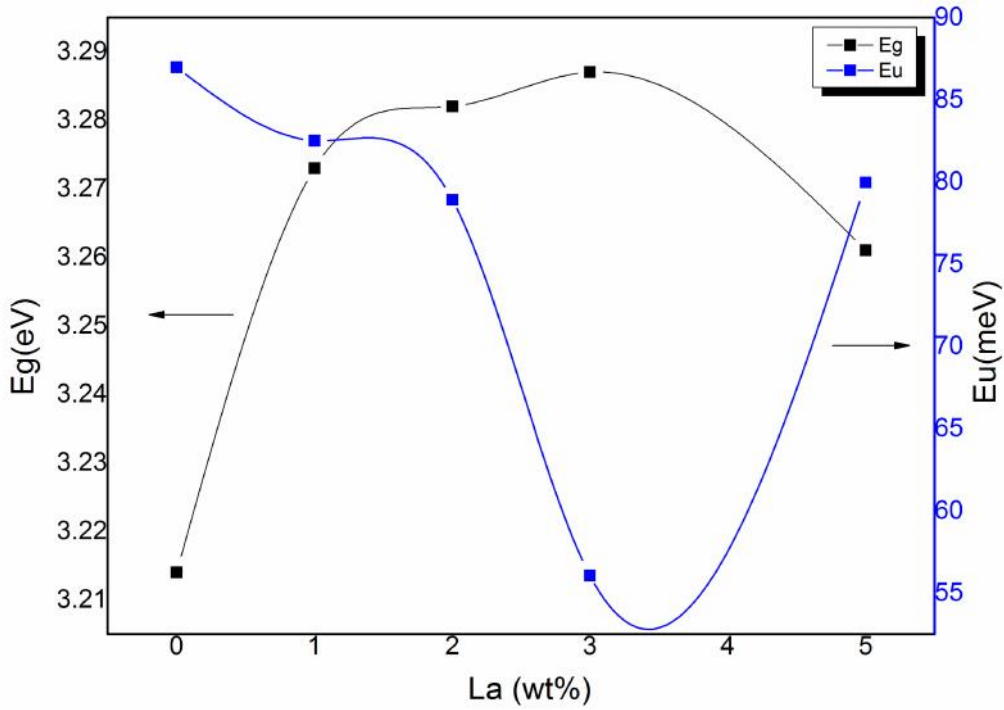
والمنحنى التالي يوضح قيم طاقة أورباخ بدلالة التطعيم.



شكل (III. 11): يوضح قيم طاقة أورباخ بدلالة تركيز التطعيم

### III 4.2.3 طاقة أورباخ وفجوة الطاقة: Urbach energy and energy gap

يبين الشكل (III.8) أن زيادة التطعيم باللانثانوم (La) أدى الى تزايد فجوة الطاقة .وهذه النتائج تتفق مع نتائج البحوث المنشورة [12 ، 13] حيث أن الشكل (III.12) يوضح أن العلاقة بين طاقة أورباخ Eu وفجوة الطاقة Eg هي علاقة عكسية إذ إن زيادة فجوة الطاقة تنشأ بسبب تأثير Burstein-Moss الذي يصف الإزاحة الزرقاء لحافة الامتصاص للأغشية [14] ، [15] ونقصان طاقة أورباخ يؤدي الى نقصان العيوب البلورية [17].



شكل(III.12): منحنى طاقة أورباخ وفجوة الطاقة.

### III 5.2.3 تحديد قرينة الانكسار وسمك الغشاء

#### Determining the refractive index and the thickness

استعملنا برنامج Hebal Optic بواسطة جهاز الكمبيوتر لحساب قرينة الانكسار وسمك الأغشية لأوكسيد المطعم والغير

المطعم والنتائج مبينة في الجدول التالي:

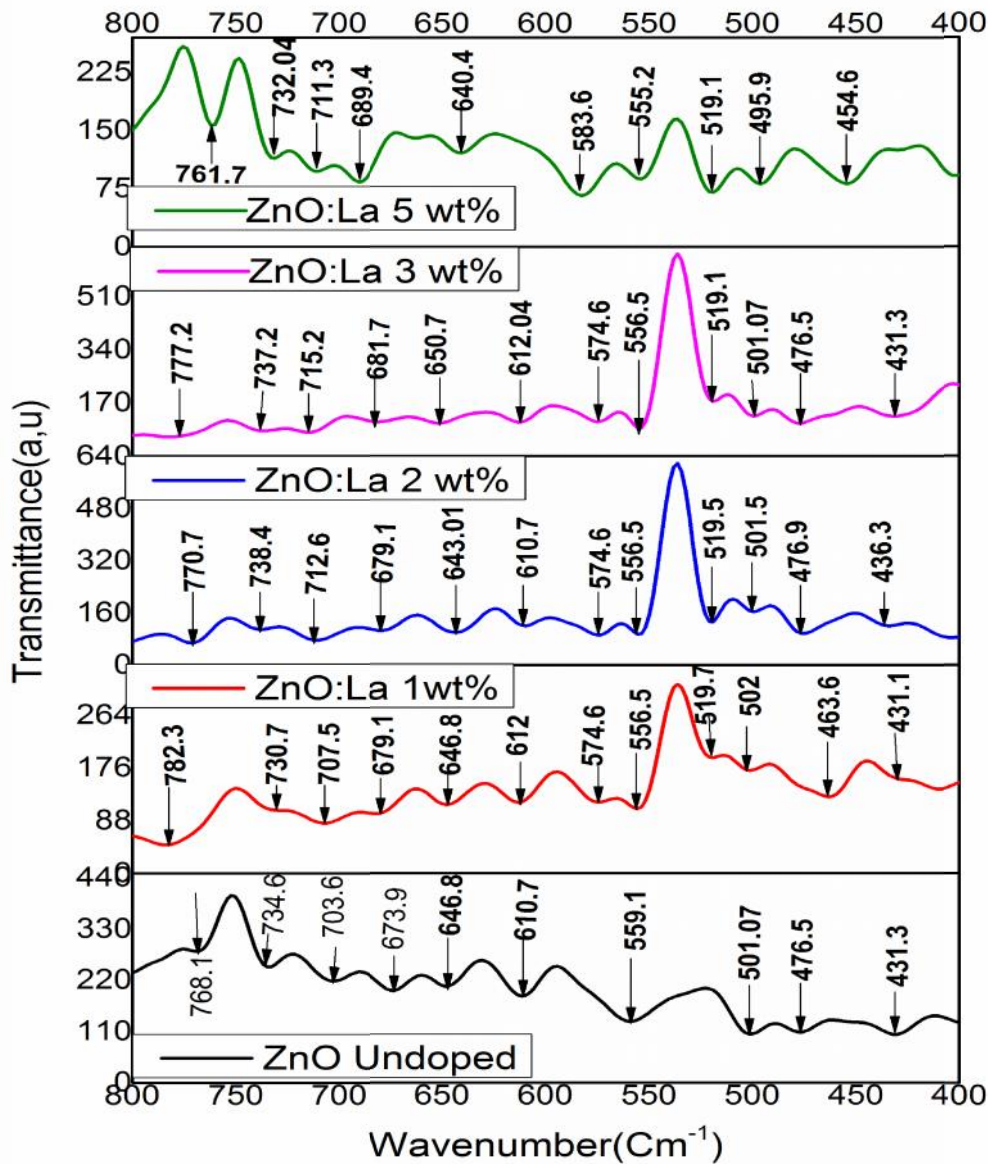
جدول (III.6): يوضح نسب قرينة الانكسار و سمك الغشاء.

Dopant(wt.%)	thickness (nm)	refractive index
0	507.764	1.656
1	793.102	1.658
2	161.117	1.655
3	234.415	1.662
5	227.639	1.663

Measurements FTIR

III 3.3 قياسات (FTIR):

تم إجراء قياسات (FTIR) لأغشية أكسيد الزنك وأغشية أكسيد الزنك المطعم باللانثانوم والمحضرة عند درجة حرارة (375C°) بطريقة الترسيب الرش الكيميائي الحراري ضمن مدى القياس (400-4000 cm<sup>-1</sup>)، وذلك من خلال قياس طيف النفاذية بدلالة العدد الموجي وتم الحصول على طيف النفاذية..



شكل(III.13): طيف FTIR لأغشية ZnO المطعم La.

لقد بينت قيم حزم الطاقة أوكسيد الزنك ، والموضحة في الشكل(III. 13) وجود حزم قوية نسبيا عند (wt%=0) عند كل من القيم ( $431.3\text{Cm}^{-1}$ ،  $476.5$  ،  $559.7$  ،  $610.7$  ،  $646.8$  ،  $673.9$  ،  $703.6$  ،  $734.6$  ،  $768.1$  ) . أما بالنسبة لنسب التطعيم (wt%=1.2.3.5) فنلاحظ إزاحة طفيفة للقيم

( $475.4$  ،  $498.9$  ،  $519.56$  ،  $554.8$  ،  $574.4$  ،  $610.7$  ،  $643.2$ ) . وهذا ما يتفق مع الدراسة المنشورة سابقا [14] الذي وجد أن (Zn-O) يهتز  $v_{\text{Zn-o}} = 407\text{Cm}^{-1}$  . وكذلك يهتز عند ( $400-550$ )  $\text{Cm}^{-1}$  [20.19.18] وهذه النتائج تتفق مع الدراسات الحديثة والتي بينت أن اغلب حزم الامتصاص القوية والضعيفة ل (O-Zn- تقع ما بين ( $400-700\text{Cm}^{-1}$ ) [16] .

وكذلك نلاحظ حدوث امتصاص قوي نسبيا بالنسبة لطيف أكسيد الزنك المطعم باللاتانوم (wt%=5) في ذروات الحزم عند التردد ( $761.7\text{Cm}^{-1}$ ) ناتجة عن الزيادة في نسبة التطعيم وهذا ما يتطابق مع القيمة النظرية لرابطة اللانثانوم  $v_{\text{La-o}} = 769.25\text{Cm}^{-1}$

### 3. المخلص:

### Abstract

تمحورت دراستنا في هذا الفصل حول الإجراءات التجريبية المستعملة في تحضير الطبقات الرقيقة لأوكسيد الزنك المطعم والغير المطعم باللاتانوم بنسب تركيز مختلفة بتقنية الرش الكيميائي الحراري وكذلك التقنيات المستخدمة في التحليل الطيفي لهذه الطبقات . فمن خلال دراستنا البنيوية لانعراج الأشعة لسينية تبين لنا أن أوكسيد الزنك ذو تركيب سداسي متراص وينمو في الاتجاه التفضيلي (002) . دراستنا الضوئية توضح انه من خلال أطيايف النفاذية أن هذه الطبقات تمتلك شفافية عالية في المجال المرئي بمعدل 85% في حين فجوة الطاقة تتراوح ما بين (3.21-3.28 eV) وبينت قياسات FTIR أن أوكسيد الزنك يهتز في نطاق ( $400-700\text{Cm}^{-1}$ ) .

## المراجع

- [1] M. Caglar, Y. Caglar, S. Ilcan, "The determination of the thickness and optical constants of the ZnO crystalline thin film by using envelope method", Journal of Optoelectronics and Advanced Materials , **8**, (2006) 1410-1413.
- [2] C. Periasamy, R. Prakash, P. Chakrabarti, "Effect of post annealing on structural and optical properties of ZnO thin films deposited by vacuum coating technique", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, **21**, (2010) 309-315.
- [3] J. Melsheimer, D. Ziegler, "Thin Tin Oxide films of low Conductivity Prepared By Chemical Vapour Deposition", Thin solid films, **109**, (1983) 71-83.
- [4] Gao, Ren Li, Xi-Hong Lu, Wen-Xia Zhao, Cheng-Yong Su ,and Ye-Xiang Tong "Controllable Electrochemical Synthesis of Ce Doped ZnO Nanostructures from Nanotubes to Nanorods and Nanocages "Cryst.Growth Des ,8,4,1276,1281,(2008).
- [5] Y. Bouznit <sup>a,\*</sup>, Y. Beggah <sup>a</sup>, F. Ynineb <sup>b</sup>, Sprayed lanthanum doped zinc oxide thin films, journal home page: [www.elsevier.com/locate/apsusc](http://www.elsevier.com/locate/apsusc)
- [6] Haifan L, Roy G, "Atmospheric pressure chemical vapor deposition transparent conducting film of fluorine doped zinc oxide and their application to amorphous silicon solar cells" J. Mater Sci, 42, 6388-6399 (2007).
- [7] Sara Abdelazeem Hassan Abass "Van der Pauw Measurements Of The Hall Effect In Nanoparticulate Silicon Layers " Diploma at AIMS ,University of Cape Town ;South Africa,(2008).
- [8] R. Ferro and J. A. Rodriguez, "Study of Some Optical Properties of CdO:F Thin Films", J. Phys. State. Sol. (b), vol. 220, P. 299, (2000).
- [9] M. K. Hudait, P. Modak, and S. B. Krupanidhi, "Si incorporation and Burstein–Moss shift in n-type GaAs", Materials Science and Engineering, vol. 56, pp. 1-11, (1999).
- [10] F. Dagdelen, Z. Serbetci, R. K. Gupta, F. Yakuphanoglu. "Preparation of nanostructured Bi-doped CdO thin films by sol–gel spin coating method" Materials Letters. Vol.80, pp.127–130, (2012).

- [11] J.T. Chena, J. Wanga The effect of La doping concentration on the properties of zinc oxide films prepared by the sol–gel method, Journal of Crystal Growth 310 (2008) 2627–2632
- [12] C.B. Fitzgerald, M. Venkatesan, J.G. Lunney, L.S. Dorneles, and J.M.D. Coey, "Cobalt-doped ZnO– a room temperature dilute magnetic semiconductor", Applied Surface Science, Vol. 247,493 (2005).
- [13] L. Wei, Z. Li, and W.F. Zhang, "Influence of Codoping content on its valence state in Zn<sub>1-x</sub>CoxO (0 <math>x</math> 0.15) thin films", Applied Surface Science, Vol. 255, 4992 (2009).
- [14] Shou-Yi Kuo, Wei-Chun Chen, Fang-I Lai, Chin-Pao Cheng, Hao-Chung Kuo, Shing-Chung Wang, Wen-Feng Hsieh," Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films", Journal of Crystal Growth Vol. 287,78 (2006).
- [15] A. Boukhachem, B. Ouni, A. Bouzidi, A. Amlouk, K. Boubaker, M. Bouhafs, and M.Amlouk."Quantum Effects of Indium /Ytterbium Doping on ZnO-Like Nano-Condensed Matter in terms of Urbach-Martienssen and Wemple-DiDomenico Single-Oscillator Models Parameters" Condensed Matter Physics. Vol.1 (2012),
- [16] C. Mrabet, O. Kamoun, A. Boukhachem\*, M. Amlouk, T. Manoubi , "Some physical investigations on hexagonal-shaped nanorods of lanthanum-doped ZnO" Journal of Alloys and Compounds 648 (2015) 826e837.
- [17] Boubaker Benhaoua a, Achour Rahal a, Said Benramache b, The Structural, optical and electrical properties of nanocrystalline ZnO:Al thin films, journal homepage: [www.elsevier.com/locate/superlattices](http://www.elsevier.com/locate/superlattices).
- [18] B.N. Dole a, V.D. Mote a, V.R. Huse a, Y. Purushotham b,\*, M.K. Lande c, K.M. Jadhav a, S.S. Shah a, Structural studies of Mn doped ZnO nanoparticles journal homepage: [www.elsevier.com/locate/cap](http://www.elsevier.com/locate/cap)
- [19] A. Jagannatha Reddy, M.K. Kokila, H. Nagabhushana, R.P.S. Chakradhar Structural, optical and EPR studies on ZnO:Cu nanopowders prepared via low temperature solution combustion synthesis journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jallcom](http://www.elsevier.com/locate/jallcom).
- [20] Faheem Ahmed, Shalendra Kumar, Nishat Arshi, M.S. Anwar, Bon Heun Koo, Chan Gyu Le, Doping effects of Co<sup>+2</sup> ions on structural and magnetic properties of Zn nanoparticles, journal homepage: [www.elsevier.com/locate/cap](http://www.elsevier.com/locate/cap).

# الخلاصة العامة



### خلاصة عامة

في هذا العمل تمت دراسة ترسيب طبقات رقيقة من أكسيد الزنك المطعم باللانثانوم باستعمال تقنية الرش الكيميائي الحراري، حيث اشتملت الدراسة أولاً على دراسة نظرية حول الأكاسيد الشفافة وخصائص أكسيد الزنك وكيفية تحضير الطبقات الرقيقة وقد أكدت الدراسة بأن تقنية الرش الكيميائي الحراري على باسطتها وقلة تكاليفها وهي تقنية ناجحة في تحضير أغشية رقيقة لأكاسيد المعادن تتصف بمواصفات تركيبية وبصرية جيدة لمختلف التطبيقات.

حيث تم ترسيب الطبقات بدرجة حرارة  $375^{\circ}\text{C}$  لهذه الدراسة، وبعدها تمت دراسة خصائصها بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية وجهاز الأشعة المرئية وال فوق بنفسجية UV-Visible وجهاز الأشعة تحت الحمراء FTIR

إذ بينت نتائج قياسات الأشعة السينية أن الطبقات أكسيد الزنك المطعم والغير المطعم باللانثانوم هي ذات تركيب سداسي متراس واتجاه التفضيلي للنمو (002) لنسب التطعيم، يؤثر التطعيم على ثوابت الشبكة للخلية الأساسية لبلورة أكسيد الزنك حيث يقع استبدال لذرة الزنك بذرة اللانثانوم، وإن زيادة الحجم الحبيبي يزيد في التنظيم البلوري داخل الطبقة.

وتضمنت الدراسة أيضاً دراسة بعض الخواص الفيزيائية المتمثلة بالخواص البصرية من خلال تسجيل طيف النفاذية لمدى الأطوال الموجية (300-900 nm) وقد وجد أن النفاذية تزداد بزيادة نسبة التطعيم باللانثانوم بمعدل (85 %) و أعلى قيمة لها كانت عند نسبة التطعيم 3% حيث يصل إلى 92% كذلك تم حساب فجوة الطاقة باستخدام قانون توك وقد وجدنا أنها تزداد بزيادة نسبة التطعيم حيث تتراوح بين 3.21 و 3.28 eV ثم تنخفض عند نسبة التطعيم (5% wt) وهذه نتيجة تأثيرات مختلفة (B-M) و Roth، وبينت الدراسة البصرية أن تركيز التطعيم المفضل هو 5% من أجل الحصول على فجوة طاقة أقل لاستخدام الشرائح في مجال الخلايا الشمسية بصورة أكثر كفاءة لكن بالموازاة مع هذا أثر على شفافية الشريحة. وكما وجد أن طاقة أوراخ تقل بزيادة نسب التطعيم وهذا يدل على نقص العيوب البلورية وهذا يؤكد على زيادة تبلور المادة .

و تضمن التحليل ب FTIR أن Zn-O يهتز في نطاق  $[700-400 \text{ Cm}^{-1}]$ . وبزيادة التطعيم نلاحظ إزاحات طفيفة ناتجة دليل على وجود اللانثانوم في الخلية .

لا نتوقع دائماً انه بزيادة تركيز التطعيم تتغير الخواص في اتجاه واحد فبعض الخواص ينقلب اتجاه تغيرها عند تراكيز معينة. وبحوصلة هذه النتائج نكون قد توصلنا الى الهدف المرجو من هذا البحث وهو التوصل الى الخصائص البنيوية والضوئية للطبقات المحضرة من خلال التحليل الطيفي لهذه الطبقات.

بعد إتمام هذه الدراسة فإننا نسجل الآفاق المستقبلية لتكون مجال بحث ودراسة في المستقبل من أجل تحسين وتدعيم النتائج المتحصل عليه:

## خلاصة عامة

---

- 1- دراسة خصائص لأغشية أكسيد الزنك المطعم باللاتانوم والمحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري بالمجهر الإلكتروني الماسح (MEB).
- 2- دراسة الخصائص الكهربائية لأغشية أكسيد الزنك المطعم باللاتانوم والمحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري.
- 3- دراسة تأثير درجة الحرارة على الخصائص البنيوية والضوئية لأغشية أكسيد الزنك المطعم باللاتانوم والمحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري .

## الملخص:

أكسيد الزنك (ZnO) من عائلة مواد الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) ذو خصائص فيزيائية هامة وهو ما يجعلها أكثر المواد استعمالاً في مختلف المجالات مثل: الإلكترونيات الضوئية و الخلايا الكهروضوئية..... الخ. قمنا في هذا العمل بتحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك النقي والمشوب باللانثانوم بنسب تراكيز مختلفة (wt%= 0, 1, 2, 3, 5) وذلك بإذابة خلات الزنك في كمية من الميثانول والماء المقطر بتركيز 0.5 مولاري على ركائز الزجاج المسخنة حتى (375 °C) عن طريق تقنية الرش الكيميائي الحراري في مختبر (VTRS). وقد تمت الدراسة البنيوية والبصرية للأغشية المحضرة.

أظهرت قياسات الأشعة السينية أن الأغشية المحضرة ذات تركيب سداسي متراس وباتجاه نمو تفضيلي (002) للطبقات (wt%=0, 1, 3) ، وقد لوحظ أن التطعيم أدى إلى زيادة في شدة القمة (002)، وازداد الحجم الحبيبي بزيادة التطعيم.

بينت قياسات الأشعة المرئية وال فوق بنفسجية من خلال تسجيل طيف النفاذية لمدى الأطوال الموجية (300-900nm)، أن النفاذية تزداد بزيادة التطعيم بمعدل 85%. كذلك تم حساب فجوة الطاقة وقد وجد أنها بمحدود (3.28-3.21eV). وقد وجد أن طاقة أورباخ تقل بزيادة نسبة التطعيم وقيمتها محصورة ما بين (56.05-86.98meV).

أظهرت قياسات FTIR وجود حزم امتصاص طاقة عائدة إلى روابط (Zn-O) عند المدى (700-400Cm<sup>-1</sup>) وان زيادة نسب التطعيم أدت إلى حدوث إزاحة طفيفة في ذروات هذه الحزم .

**الكلمات المفتاحية :** الأكاسيد الناقلة الشفافة أكسيد الزنك، تقنية الرش الكيميائي الحراري، الأشعة السينية، الأشعة البنفسجية، الأشعة الحمراء.

## Abstract:

Zinc oxide (ZnO) is a Transparent Conductive Oxide TCO material with interesting physical properties, which places it among the most promising materials for use in various fields such as piezoelectricity, photovoltaic effect, optoelectronics...etc.

In this work, we have prepared, undoped and La doped ZnO thin films, with flowing concentrations: by percentage wt = 0, 1, 2, 3 and 5. La was used as source of dopant in the precursor of Zn which was obtained by dissolving zinc acetate in 1:1 methanol-double distilled water a concentration of (0.5 M) on glass substrates. During deposition by spray pyrolysis technique in VTRS laboratory at El-ouad University, glass substrates were kept out at 375 °C. A fundamental study of their structural and optical properties such as crystallization, optical transmittance spectra, energy gap and grain size of these materials were realized using XRD, Vis. UV and FTIR. X-ray diffraction analysis showed that all the films are polycrystalline with a hexagonal wurtzite structure with (002) preferred orientate of films (wt%=0, 1, 3). and increased grain size increase vaccination

Spectrophotometric measurements in Vis. UV range have showed that all the films have a high transmission of the extent of wavelengths (300-900 nm) about 85% in the visible zone with a band gap energy ranged in (3.28 -3.21) eV. It was found that the disorder of defects in the structure surveyed by deducting the Urbach energy did not affect the energy band gap, ranged in (56.05 -86.98) meV.

FTIR measurements showed Zn-O vibration bands at 400 to 700 Cm<sup>-1</sup> range. The addition in doping concentration leads to light deviation of bands.

**Keywords:** Transparent Conductive Oxides(TCO), spray pyrolysis, zinc oxide, DRX, UV, FTIR